



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**ELINA LEHTONEN**

**PERYLEENIDI-IMIDI-FULLEREENIDYADIN SYNTEESI JA  
TOIMINTA ORGAANISESSA AURINKOKENNOSSA**

Diplomityö

Tarkastaja: Professori Helge Lemmetyinen  
Aihe ja tarkastaja hyväksytty  
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan  
tiedekuntaneuvoston kokouksessa  
7. marraskuuta 2012

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

**LEHTONEN, ELINA:** Peryleenidi-imidi–fullereenidyadin synteesi ja toiminta orgaanisessa aurinkokennossa

Diplomityö, 77 sivua, 3 liitesivua

Tammikuu 2013

Pääaine: Kemia

Tarkastaja: professori Helge Lemmetyinen

Avainsanat: Orgaaninen aurinkokenno, valoaktiivinen kerros, dyadi, peryleenidi-imidi, fullereeni, P3HT, PCBM, valovirta, valojännite, seostuskoe

Diplomityö on osa Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikanlaitoksen supramolekulaarisen valokemian tutkimusryhmän perustutkimusta, joka tähtää aurinkokennosovelluksiin. Diplomityön tavoite oli nostaa orgaanisen aurinkokennon hyötysuhdetta ja tutkia kennon toimintaperiaatetta. Työssä tutkittiin peryleenidi-imidi–fullereenidyadin toimintaa osana orgaanisen aurinkokennon valoaktiivista kerrosta.

Peryleenidi-imidi–fullereenidyadi, SB-1-PDI-C<sub>60</sub>, on Tampereen teknillisen yliopistolla kehitetyn synteesin päätuote ja korkean saantonsa vuoksi potentiaalinen aurinkokennosovelluksiin. Synteesin sivutuotteilla oli jo aiemmin havaittu valoindusoitu varauksen siirto. Työssä syntetisoitiin dyadia ja molekyylissä tapahtuvan valokemiallisen reaktion kulku karakterisoitiin aikaerotteisella spektroskopialla.

Diplomityössä tehtiin järjestelmällisiä kokeita orgaanisilla aurinkokennoilla, joiden perusta, valoaktiivinen kerros, valmistettiin P3HT:PCBM-seoksena. Dyadia käytettiin aurinkokennon valoaktiivisessa kerroksessa sekä seosaineena että sillä korvattiin selektiivisesti donori- ja akseptorimolekyyliä.

Korvauskokeiden tulos oli selvä: fullereenijohdannaisen tai johdepolymeerin korvaaminen dyadilla kokonaan tai osittain ei nosta aurinkokennon hyötysuhdetta. Dyadi ei sovi käytettäväksi akseptorin eikä donorin korvaajana tutkitussa seoksessa.

Dyadi nostaa orgaanisen aurinkokennon hyötysuhdetta seostettuna valoaktiiviseen, orgaaniseen kerrokseen vain erittäin pienellä moolisuhteella, mikä johtuneen tehostuneesta varauksen siirrosta. Tätä suuremmilla seostusmoolisuhteilla aurinkokenno käyttäytyy kuten vertailurakenne tai antaa sitä heikomman tehon. Tämä johtuneen orgaanisessa kerroksessa tapahtuvasta molekyyliden yhteen kerääntymisestä.

Dyadin seostamisen avulla saatiin nostettua tutkitun kennorakenteen hyötysuhdetta, joten työn tavoitteen voidaan katsoa toteutuneen. Tehokkuuden nousu on kuitenkin niin vähäistä, ettei dyadilla ole potentiaalia aurinkokennosovelluksiin tässä käyttötarkoituksessa. Koska dyadia kohtuullisen helppoa ja nopeaa syntetisoida suurilla saannoilla, oli tieto molekyylin soveltuvuudesta orgaanisiin aurinkokennoihin erittäin tärkeä. Aurinkokennotutkimus tarvitsee jatkuvasti uusia molekyyliä, jotta orgaaniset aurinkokennot voivat kilpailla epäorgaanisten aurinkokennojen hyötysuhteiden kanssa.

# ABSTRACT

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Master's Degree Programme in Science and Engineering

**LEHTONEN, ELINA:** Synthesis of Perylene Diimide – Fullerene dyad and its function in organic solar cell

Master of Science Thesis, 77 pages, 3 Appendix pages

January 2013

Major: Kemia

Examiner: Professor Helge Lemmetyinen

Keywords: Organic solar cell, organic bulk heterojunction, dyad, perylene diimide, fullerene, P3HT, PCBM, photocurrent, photovoltaic, doping-experiment

This Master of Science Thesis is part of the research of the Supramolecular photochemistry group at Tampere University of technology, which aims to solar cell applications. The aim of this thesis is to increase the power conversion efficiency of an organic solar cell and to study the basic function of the cell. In this Thesis the function of perylene diimide – fullerene dyad was studied as part of organic bulk heterojunction.

The perylene diimide – fullerene dyad, SB-1-PDI-C<sub>60</sub>, is the major product of the synthesis developed in Tampere University of technology, thus easy to prepare in high yields and potential to use in solar cell applications. Electron transfer reaction was characterized in the minor products of the synthesis beforehand. The photochemical charge transfer reaction in the dyad was characterized with time resolved spectroscopy.

Main part of the thesis consist of systematic experiments with the organic P3HT:PCBM bulk heterojunction. SB-1-PDI-C<sub>60</sub> dyad was used both as a dopant and, alike to replace the donor or acceptor molecule partly and totally.

The results of the replacement experiments were clear: the replacing of PCBM or P3HT does not improve the power conversion efficiency of the solar cell. Thus the dyad can't be used as a replacement of the donor nor the acceptor in the studied structure.

When SB-1-PDI-C<sub>60</sub> dyad was used as a dopant in organic bulk heterojunction, it increased the power conversion efficiency of the cell with very small concentration. The increase of efficiency is believed to be due more efficient electron transfer. With higher molar ratios the cell worked similar or worse comparing to the reference. The decrease of efficiency is believed to be due the aggregation in the organic layer.

When the dyad is used as a dopant in organic bulk heterojunction, the efficiency of the cell increased. Thus the aim of the thesis was achieved. However the increase of the efficiency was so minor that it excludes the possibility of the dyad to be used in solar cell applications in the tested purpose. Regardless this information was very crucial because the dyad is easy to synthesize with high yield. The organic solar cell research continuously needs new molecules in order to compete with inorganic solar cells.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityön on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikanlaitoksen valokemian laboratoriossa touko- ja marraskuun välisenä aikana vuonna 2012. Haluan kiittää Kemian laboratorion johtajaa ja työni ohjaajaa, professori Helge Lemmetyistä saamastani mahdollisuudesta tehdä diplomityöni osana tätä kansainvälisesti arvostettua valokemian tutkimusryhmää. Erityisesti haluan kiittää häntä diplomityöni monipuolisesta aiheesta, joka sisälsi orgaanista syntetiikkaa, aurinkokennotutkimusta sekä spektroskopisia mittauksia. Haluan osoittaa erityiskiitoksen myös TTY:n Pintatieteen laboratorion johtaja professori Mika Valdenille hänen antamastaan suuresta taloudellisesta tuesta diplomityölleni.

Haluan kiittää koko valokemian tutkimusryhmää siitä tuesta, mitä olen työni edetessä saanut. Ensimmäiseksi haluan kiittää tutkijatohtori Kimmo Kaunistoa siitä, että hänellä oli aina aikaa ongelmilleni, olivat ne sitten sidoksissa diplomityöhöni tai eivät. Olen erittäin kiitollinen kaikesta kallisarvoisesta ohjauksesta, jota häneltä sain. Tutkijatohtori Paola Vivoa haluan kiittää siitä, että hän opetti minulla aurinkokennojen valmistuksen. Haluan kiittää yliopistolehtori Alexandre Efimovia kattavasta käytännön ohjauksessa orgaanisessa syntetiikassa sekä tutkija Rajeev Dubeytä arvokkaista neuvoista syntetiikkaan liittyen. Professori Nikolai Tkachenkoa ja tutkija Kati Straniusta haluan kiittää avusta spektroskopisten mittausten toteutuksessa ja tulkinnessa. Haluan kiittää nuoria tukijatovereitani Kirsi Huttusta, Hannele Kivistöä, Tero-Petri Ruokoa, Tuuva Kastista, Venla Mannista, Antti Tolkkia sekä Somnath Deytä vertaistuesta ja lounasseurasta.

Lopuksi haluan kiittää perhettäni kaikesta saamastani tuesta. Rakasta poikaystävääni Samia kiitän kärsivällisyydestä, jonka tiedän olevan rajallinen luonnonvara, sekä rohkaisevasta tuesta. Kiitos!

Tampereella 11. tammikuuta 2013

Elina Lehtonen

## SISÄLLYS

1	Johdanto .....	1
2	Työn taustalla oleva teoria .....	4
2.1.	Aurinkokennojen kehitys.....	4
2.1.1.	Ensimmäisen sukupolven aurinkokennot.....	4
2.1.2.	Toisen sukupolven aurinkokennot .....	4
2.1.3.	Kolmannen sukupolven aurinkokennot .....	5
2.2.	Virittyneen tilan reaktiot.....	5
2.2.1.	Elektronitilojen väliset siirtymät.....	5
2.2.2.	Elektroninsiirtoreaktiot ja Marcus-teoria .....	8
2.2.3.	Energiansiirtomekanismit .....	10
2.3.	Orgaanisen aurinkokennon toimintaperiaate.....	12
2.3.1.	Fotonien absorptio ja viritystilan diffuusio .....	12
2.3.2.	Vapaiden varauksen kuljettajien muodostuminen .....	13
2.3.3.	Varauksen kuljettajien kerääminen elektrodeille .....	15
2.4.	Orgaanisen aurinkokennon rakenne .....	15
2.4.1.	Aurinkokennon ensisijaiset kerrokset .....	16
2.4.2.	Puskurikerrokset.....	18
2.4.3.	Donori-akseptoripari: dyadi .....	19
2.5.	Orgaanisen aurinkokennon karakterisointi.....	20
2.5.1.	Virtajännitekäyrä ja siihen liittyvät tekijät.....	20
2.5.2.	Aurinkokennon ekvivalenttipiiri .....	21
3	Peryleenidi-imidi–fullereenidyadi.....	23
3.1.	Peryleenidi-imidi–fullereenidyadin, synteesi .....	24
3.2.	Peryleenidi-imidi–fullereenidyadin synteesin kokeelliset menetelmät .....	27
3.3.	Peryleenidi-imidi–fullereenidyadin, SB-1-PDI-C <sub>60</sub> , absorptio- ja emissiospektrit .....	33
3.4.	Peryleenidi-imidi–fullereenidyadin, SB-1-PDI-C <sub>60</sub> , aikaerotteinen spektroskopinen mittaustulokset pump-probe-menetelmällä .....	34
3.4.1.	Pump-probe-näytteiden valmistus.....	36
3.4.2.	Pump-probe-mittaustulokset .....	37
4	Kokeellinen aurinkokennotutkimus .....	39
4.1.	Aurinkokennoissa käytetyt yhdisteet.....	39

4.1.1.	Poly(3-heksyylitiofeeni-2,5-diyli), P3HT .....	39
4.1.2.	Fenyyli-C <sub>61</sub> -butaanihaponmetyyliesteri, PC <sub>60</sub> BM .....	40
4.1.3.	Peryleenidi-imidi–fullereenidyadi: SB-1-PDI-C <sub>60</sub> .....	40
4.1.4.	Tris-(8-hydroksi-kinoliini)alumiini, Alq <sub>3</sub> .....	41
4.2.	Valmistettujen aurinkokennojen perusrakenne .....	42
4.3.	Aurinkokennonäytteiden valmistus .....	43
4.3.1.	Substraattien etsaus ja puhdistus.....	43
4.3.2.	Elektroninsiirtoa avustava sinkkioksidikerros .....	44
4.3.3.	Orgaaninen valoaktiivinen kerros .....	44
4.3.4.	Puskurikerros .....	46
4.3.5.	Metallielektrodi .....	46
4.4.	Mittausmenetelmät .....	47
5	Aurinkokennotutkimuksen tulokset ja niiden arviointi.....	49
5.1.	SB-1-PDI-C <sub>60</sub> -dyadi seosaineena valoherkässä kerroksessa.....	49
5.1.1.	Orgaanisen seoskerroksen valmistuksessa liuottimina kloroformi ja diklooribentseeni .....	50
5.1.2.	Liuotinsuhteen optimointi orgaanisen seoskerroksen valmistuksessa .....	55
5.1.3.	Orgaanisen seoskerroksen valmistaminen diklooribentseeni-liuoksesta ..	57
5.1.4.	Yhteenveto SB-1-PDI-C <sub>60</sub> -dyadin seostuskokeista .....	61
5.2.	Akseptorin korvaaminen SB-1-PDI-C <sub>60</sub> -dyadilla orgaanisessa P3HT:PCBM -seoskerroksessa .....	62
5.3.	Donorin korvaaminen SB-1-PDI-C <sub>60</sub> -dyadilla orgaanisessa P3HT:PCBM-seoskerroksessa .....	66
6	Yhteenveto ja johtopäätökset .....	70
6.1.	Peryleenidi-imidi–fullereeni-dyadin synteesi ja karakterisointi.....	71
6.2.	Peryleenidi-imidi–fullereenidyadi aurinkokennon orgaanisessa kerroksessa ..	72
7	Lähteet.....	74
	Liitteet .....	78
	Liite 1: N,N'-dioktyyli-1-[2-(hydroksimetyyli)-pyrrolidinyyli]-peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksi-di-imidin NMR-spektri .....	78
	Liite 2: N,N'-dioktyyli-1-[2-(etoksimalonaattioksimetyyli)-pyrrolidinyyli]-peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksi-di-imidin NMR-spektri .....	79
	Liite 3: SB-1-PDI-C <sub>60</sub> -dyadin NMR-spektri .....	80

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$A$	absorbanssi
A	akseptori
$a_i$	amplitudi
Alq <sub>3</sub>	tris-(8-hydroksi-kinoliini)alumiini
BBr <sub>3</sub>	booritribromidi
BET	varauksensiirtotilalta lähtötilalle palaava ET
BnBr	bentsyylibromidi
Boc <sub>2</sub> O	di-tert-dibutyylikarbonaatti
BzCN	bentsonitriili
$c$	$2,998 \cdot 10^8$ m/s valonnopeus tyhjiössä
C <sub>60</sub>	fullereeni-60-molekyyli
CaH <sub>2</sub>	kalsiumhydridi
CDCl <sub>3</sub>	deuterokloroformi
CHCl <sub>3</sub>	kloroformi
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dikloorimetaani
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	sinkkiasetaatti
D	diodi
D	donori
DBU	2,3,4,6,7,8,9,10-oktahydropyrimido[1,2-a]atsepiini
DCB	diklooribentseeni
DCM	dikloorimetaani
DPV	differentiaalinenpulssivoltametria
DSSC	väriherkistetty aurinkokenno
$E_A$	aktivoitumisenergia
$E_B$	sidosenergia
$E_g$	kaistarako
ET	elektroninsiirtoreaktio
Et <sub>3</sub> N	trietyyliamiini
$\Phi_f$	työfunktio
$FF$	täyttökerroin
$-\Delta G$	Gibbsin vapaaenergia
$h$	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Js Planckin vakio
HOMO	ylin miehitetty molekyyliorbitaali
$h\nu$	valokvantti
IC	sisäsiirtymä
ICS	systeemin välinen siirtymä

$I$	sähkövirta
$I_L$	valovirtalähde
$I_{max}$	virta maksimitehopisteessä
$I_{sc}$	oikosulkuvirta
IR	infrapuna
ITO	indiumtinaoksidi
IV-käyrä	virtajännitekäyrä
$k_B$	$1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K Boltzmanin vakio
$\kappa_{el}$	sähköinen siirtovakio
$k_i$ , $i=1,2,\dots$	reaktion nopeusvakio
$\lambda$	reaktiokoordinaatti tai aallonpituus
LB	Langmuir-Blodgett
LS	Langmuir-Schäfer
LUMO	alin miehittämätön molekyyliorbitaali
Milli-Q H <sub>2</sub> O	ionivaihdettu vesi
MS	massaspektrometri
$\eta$	höytysuhde
$\eta_{avg}$	keskimääräinen höytysuhde
$\eta_{max}$	maksimihöytysuhde
NaH	natriumhydridi
NIR	lähi-infrapunaalue
NMR	ydinmagneettinen resonanssi
$P_{max}$	maksimi teho
$P_o$	valonlähteen teho
PCBM	fenyyli-C <sub>61</sub> -butaanihaponmetyyliesteri
PDI	peryleenidi-imidi
PET	poly(eteenitereftalaatti)
PES	polyeetterisulfoni
P3HT	poly(3-heksyyli tiofeeni-2,5-diiyli)
$R_s$	sarjaresistanssi
$R_{sh}$	rinnakkaisresistanssi
S	sammuttaja tai spin
$S_i$ , $i=0,1,2,\dots$	singlettitilan spinkvanttiluku
SB-1-PDI-C <sub>60</sub>	yksisiltainen-1-peryleenidi-imidi–fullereenidyadi
SB-1,6-PDI-C <sub>60</sub>	yksisiltainen-1,6-peryleenidi-imidi–fullereenidyadi
SB-1,7-PDI-C <sub>60</sub>	yksisiltainen-1,7-peryleenidi-imidi–fullereenidyadi
DB-1,6-PDI-C <sub>60</sub>	kaksisiltainen-1,6-peryleenidi-imidi–fullereenidyadi
DB-1,7-PDI-C <sub>60</sub>	kaksisiltainen-1,7-peryleenidi-imidi–fullereenidyadi
SDS	natriumdodesyyilisulfaatti
$\tau_i$	elinikä
$T_i$ , $i=1,2,\dots$	triplettitilan spinkvanttiluku
TFA	trifluorihappo

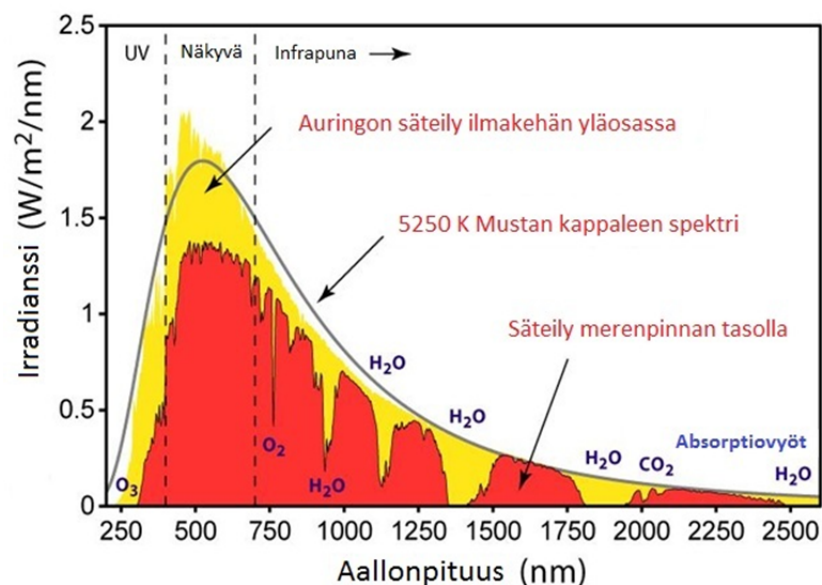


THF	tetrahydrofuraani
TLC	ohutlevykromatografia
TMS	tetrametyylisilaani
$U$	jännite
$U_{max}$	maksimi jännite
$U_{oc}$	avoimenpiirin jännite
UV	ultravioletti
$\nu_n$	siirtymän läpäisytaajuus
ZnO	sinkkioksidi

# 1 JOHDANTO

Uusiutumattomien energiamuotojen käytön sivutuotteena syntyy jatkuvasti ilmastonmuutosta vauhdittavia yhdisteitä, jotka vahingoittavat maapallon ekosysteemiä. Uusien energiantuotantomuotojen kehitys on erittäin tärkeää maapallon ilmaston vakauden säilyttämiseksi. Emme voi jatkaa fossiilisten polttoaineiden käyttöä ikuisesti: aurinkoenergian tehokas hyödyntäminen on vakavasti otettava pitkän tähtäimen ratkaisu, joka voi tulevaisuudessa tyydyttää ihmiskunnan energiatarpeen. [1, 2]

Aurinko säteilee maapallolle yhden tunnin aikana energiamäärän, joka kattaisi ihmiskunnan energiatarpeen vuodeksi. Auringon spektri noudattaa melko tarkasti 5250 K-asteisen mustan kappaleen säteilyspektriä (Kuva 1.1). Maapallolle tuleva säteily on pääosin näkyvän valon (390–750 nm) ja infrapunasäteilyn, IR, (750–1000 nm) aallonpituusalueella, mutta sisältää myös jonkin verran ultraviolettisäteilyä, UV, (10–390 nm). Auringon säteilyteho on suurin aallonpituusalueella 400–800 nm, joka on siten aurinkokennojen kannalta merkittävin alue. Tähän päivään asti aurinkoenergian käyttö on ollut rajallista sen kalliin hinnan vuoksi. Karkeaksi arvioksi aurinkosähkön hinnasta voidaan esittää 0,25–0,65 \$/kWh, mikä on viisinkertainen fossiilisilla polttoaineilla tuotettuun sähköön nähden [3]. Orgaaniset aurinkokennot ovat hyvä ratkaisu hintaongelmaan, sillä niiden valmistusmateriaalit ja -menetelmät tulevat todennäköisesti kehittymään lähitulevaisuudessa pii-pohjaisia kennojen edullisemmiksi. [1-4]



**Kuva 1.1.** Auringon säteilyn intensiteettispektri aallonpituuden funktiona. Keltainen väri mallintaa säteilyä ilmakehän ulkopuolella ja punainen merenpinnan tasolla. Viiva Kuva laskennallista 5250 K -asteisen mustan kappaleen säteilyä. [5]

Orgaanisten kennojen hyötysuhteet eivät ole vielä saavuttaneet parhaiden perinteisten epäorgaanisten kennojen hyötysuhteita, jotka ovat 25 % luokkaa [3]. Useimpien kaupallisten kennojen hyötysuhteet jäävät kuitenkin 20 % tienoille [3]. Korkeimmat orgaanisille, erityisesti väriherkistetyille, aurinkokennoille raportoidut hyötysuhteet taas liikkuvat tällä hetkellä 10 % tuntumassa [3]. Orgaanisten aurinkokennojen tutkimuksella on vielä haasteita voitattavana ennen kuin niillä voidaan ratkaista ihmiskunnan energiantuotanto-ongelma. Eräs ongelman ratkaisua hidastava tekijä on se, että aurinkokennoissa tapahtuvia fysikaalis-kemiallisia ilmiöitä ymmärretään vielä vajavaisesti, vaikka tutkimusta tehdäänkin jatkuvasti. Kaikkia niitä tekijöitä, jotka vaikuttavat sähkövirran syntyyn kennossa ja ennen kaikkea sitä, miten kennossa tapahtuvat ilmiöt vaikuttavat virran syntyyn, ei vielä täysin ymmärretä. Jotta orgaanisten aurinkokennojen hyötysuhdetta ja käyttöikää saadaan edelleen parannettua, täytyy kennontoimintaperiaate ymmärtää paremmin ja löytää uusia, tehokkaampia kennomateriaaleja. [6, 7]

Tämän diplomityön tavoite on tutkia orgaanisen aurinkokennon toimintaan ja tehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä ja sitä kautta nostaa aurinkokennon hyötysuhdetta. Tämä tehdään tutkimalla peryleenidi-imidi–fullereenidyadin toimintaa orgaanisen aurinkokennon valoaktiivisessa kerroksessa. Dyadi on kovalenttisesti kytketty elektronin luovuttajan, donorin, ja vastaanottajan, akseptorin, muodostama pari, jossa voi tapahtua sisäinen varauksen siirto. Peryleenidi-imidit ovat väriaineita, joista on tullut ainutlaatuisten ominaisuuksiensa ansiosta merkittäviä molekyylejä monissa teknisissä sovelluksissa. Peryleenidi-imidit absorboivat voimakkaasti näkyvän valon aallonpituusalueella ja ovat valokemiallisesti vakaita yhdisteitä. Lisäksi niiden sähkökemiallisia ja optisia ominaisuuksia voidaan hienosäätää molekyylitasolla vastaamaan eri sovellusten tarpeita, mikä on merkittävä etu useimpiin muihin väriaineisiin nähden. Fullereenit ovat yksinomaan hiilestä muodostuneita pallomaisia tai soikeita yhdisteitä, joissa hiiliatomien lukumäärä vaihtelee yleensä välillä 20–100. Tunnetuin fullereeni on tässä työssä käytetty 60-atominen fullereeni  $C_{60}$ . Fullereeni- $C_{60}$  pystyy vastaanottamaan jopa kuusi elektronia ja on siten hyvä elektroniakseptori suhteessa muihin orgaanisiin yhdisteisiin. Molekyyli absorboi voimakkaasti UV-alueella, mutta näkyvän valon aallonpituusalueella esiintyy vain heikkoa absorptiota. [3]

Tässä diplomityössä tehdään orgaanisia aurinkokennoja, joiden valoaktiivinen kerros valmistetaan P3HT:PCBM -seoksena, joka on tutkituin donori-akseptori-seos [8]. P3HT on johdepolymeeri ja toimii seoksessa elektronidonarina. PCBM taas on fullereenijohdannainen ja toimii elektroniakseptorina. Työssä suoritetaan järjestelmällisiä aurinkokenno kokeita, joissa peryleenidi-imidi–fullereenidyadia käytetään aurinkokennon orgaanisessa kerroksessa seosaineena tai korvaamaan selektiivisesti donori- ja akseptorimolekyylejä. Korvauskokeissa johdepolymeeri ja fullereenijohdannainen korvataan dyadilla sekä osittain että kokonaan. Dyadimolekyyliä lisätään aurinkokennon orgaaniseen kerrokseen sillä se: (i) muuttaa orgaanisen kerroksen morfologiaa eli molekyylien järjestäytymistä, (ii) laajentaa aurinkokennon absorptiospektriä ja (iii) vaikuttaa aurinkokennossa tapahtuvan varaustensiirtoprosessin

kulkuun. Diplomityö on osa Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikanlaitoksen supramolekulaarisen valokemian tutkimusryhmän tekemää perustutkimusta, joka tähtää aurinkokennosovelluksiin. [3, 6]

Peryleenidi-imidi–fullereenidyadi, SB-1-PDI-C<sub>60</sub>, on diplomityössä toistetun synteesin päätuote ja korkean saantonsa vuoksi potentiaalinen aurinkokennosovelluksiin. Dyadisynteesin neljällä sivutuotteella on jo aiemmissa tutkimuksissa havaittu valoindusoitu varauksensiirto donorimolekyyliltä akseptorimolekyylille. Työssä syntetisoidaan SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi lähtöaineistaan ja molekyylissä tapahtuva varauksensiirtoprosessi karakterisoidaan aikaerotteisen, spektroskopisen pump-probe-mittauksen avulla. Pääosa diplomityön kokeellisesta työstä koostuu järjestelmällisistä aurinkokennokokeista, joissa tutkitaan dyadin vaikutusta orgaanisen aurinkokennon toimintaa ja yritetään nostaa orgaanisen aurinkokennon hyötysuhdetta dyadin avulla.

## 2 TYÖN TAUSTALLA OLEVA TEORIA

### 2.1. Aurinkokennojen kehitys

Aurinkokennoissa auringon säteilyenergia muuttuu sähkövirraksi valojänniteilmiön (*eng. photovoltaic effect*) vaikutuksesta [6]. Valojänniteilmiön löysi 1939 Edmond Bequerel, joka tutki valon vaikutusta elektrolyyttikennoihin. Hän havaitsi jännitteen syntyminen aineessa sähkömagneettisen virityksen seurauksena. Ilmiö liittyy läheisesti valosähköiseen ilmiöön (*eng. photoelectric effect*), jossa sähkömagneettinen säteily irrottaa elektroneja aineen pinnasta. Albert Einstein valosähköisen ilmiön selittämisestä fysiikan Nobel-palkinnon vuonna 1921. [3, 9]

#### 2.1.1. Ensimmäisen sukupolven aurinkokennot

Ensimmäiset aurinkokennot perustuivat epäorgaaniseen puolijohteeseen, piihin. Puolijohde on aine, jonka valenssikaistalla, johtavuuskaistalla tai molemmilla on varauksen kuljettajia. Epäorgaanisen aurinkokennon toiminta perustuu  $p$ - $n$ -liitokseen, jossa  $n$ -tyypin puolijohde on elektronivaltainen ja  $p$ -tyypin puolijohde aukkovaltainen. Koska liitoksen vastakkaisilla puolilla elektronien ja aukkojen konsentraatiot ovat päinvastaiset, diffundoituu aukkoja jatkuvasti liitoksen yli  $p$ -alueelta  $n$ -alueelle ja vastaavasti elektroneja  $n$ -alueelta  $p$ -alueelle luoden liitokseen jännitteen. Epäorgaanisessa aurinkokennossa valon absorption synnyttämän elektroni-aukkoparin, eksitonin, varaukset erottuvat eri puolille liitosta jännitteen vaikutuksesta synnyttäen sähkövirran, joka saadaan elektrodien välityksellä johdettua ulkoiseen piiriin. [10, 11]

Merkittävin löytö pii-pohjaisten aurinkokennojen historiassa tehtiin vuonna 1953 Bell Laboratoriossa, jossa kehitettiin  $p$ - $n$ -liitoksen perustuva kenno 6 % hyötysuhteella. Vaikka suurin osa nykyään käytetyistä epäorgaanisista aurinkokennoista ovat edelleen pii-pohjaisia, on laitteiden tehokkuus ja kestävyys parantunut. Suurin yksittäisellä pii-kristallikennolla saavutettu höytysuhde on 24,7 %. Kytkemällä useita tällaisia kennoja sarjaan tutkijat ovat saavuttaneet jopa yli 40 % hyötysuhteita. Vaikka pii-pohjaiset kennot dominoivatkin nykyistä aurinkokennoteollisuutta, useimpien kaupallisten kennojen höytysuhteet ovat edelleen vain välillä 14–19 %. [3]

#### 2.1.2. Toisen sukupolven aurinkokennot

Toisen sukupolven aurinkokennoissa pii on korvattu yhdistepuolijohteilla, kuten kadmiumtelluuri (CdTe) tai kupari-indiumgalliumseleen (CIGS). Ensimmäisen sukupolven kennoihin nähden toisen sukupolven kennojen tuotantokustannukset ovat

alhaisemmat, mutta myös hyötysuhteet jäävät pienemmiksi. Näiden kennojen hyötysuhteet ovat tyypillisesti luokka 9-12 %.[3]

Toisen sukupolven kennot ovat ohutkerroskennoja, joten ne ovat joustavia. Niitä voidaanakin käyttää hyväksi esimerkiksi aurinkopaneeleissa, jotka on joustavan rakenteensa vuoksi mahdollista levittää lähes millaisille pinnoille tahansa. [3]

### 2.1.3. Kolmannen sukupolven aurinkokennot

Orgaanisia aurinkokennoja kutsutaan kolmannen sukupolven aurinkokennoiksi. Suurin ero orgaanisten ja epäorgaanisten puolijohteiden välillä on se, että orgaanisissa puolijohteissa ei ole perinteisiä *p-n*-liitoksia vaan donori- ja akseptorimolekyylien muodostama verkosto, jonka muodostamalla kolmiulotteisella rajapinnalla eksitonit hajoavat vapaiksi varauksen kuljettajiksi. Orgaanisissa puolijohteissa vapaiden varausten liikkuvuus on heikompa kuin epäorgaanisissa ja niillä on suurempi rekombinoitumistodennäköisyys. Lisäksi varausparien, eksitonien, diffuusiomatkat ovat lyhyempiä. Tätä puutetta kuitenkin kompensoivat orgaanisten puolijohteiden korkeat absorptiokertoimet  $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ , jotka mahdollistavat absorption jopa 100 nm ohuemmissa kerroksissa. Mitä suurempi aineen absorptiokerroin on, sitä tehokkaammin säteily absorboituu. Absorptiokerroin riippuu absorboivan aineen lisäksi säteilyn aallonpituudesta ja lämpötilasta. [3, 6, 12]

Orgaanisiin aurinkokennoihin kuuluvat väriherkistetyt aurinkokennot DSSC (*eng. dye-sensitized solar cells*), pienimolekyylliset aurinkokennot, polymeeriset aurinkokennot ja kvanttipisteaurinkokennot. DSSC- kennot keksivät O'Regan ja Grätzel vuonna 1991 ja ne tunnetaan myös Grätzel-kennoina. Nykyään näillä kennoilla päästään jopa 11 % hyötysuhteisiin ja ne ovatkin lupaava vaihtoehto piipohjaisten kennojen korvaamiseksi. Orgaanisia aurinkokennoja on kehitetty noin 30 vuoden ajan, mutta viimeisen vuosikymmenen aikana tutkimus alalla on lisääntynyt merkittävästi. [3]

## 2.2. Virittyneen tilan reaktiot

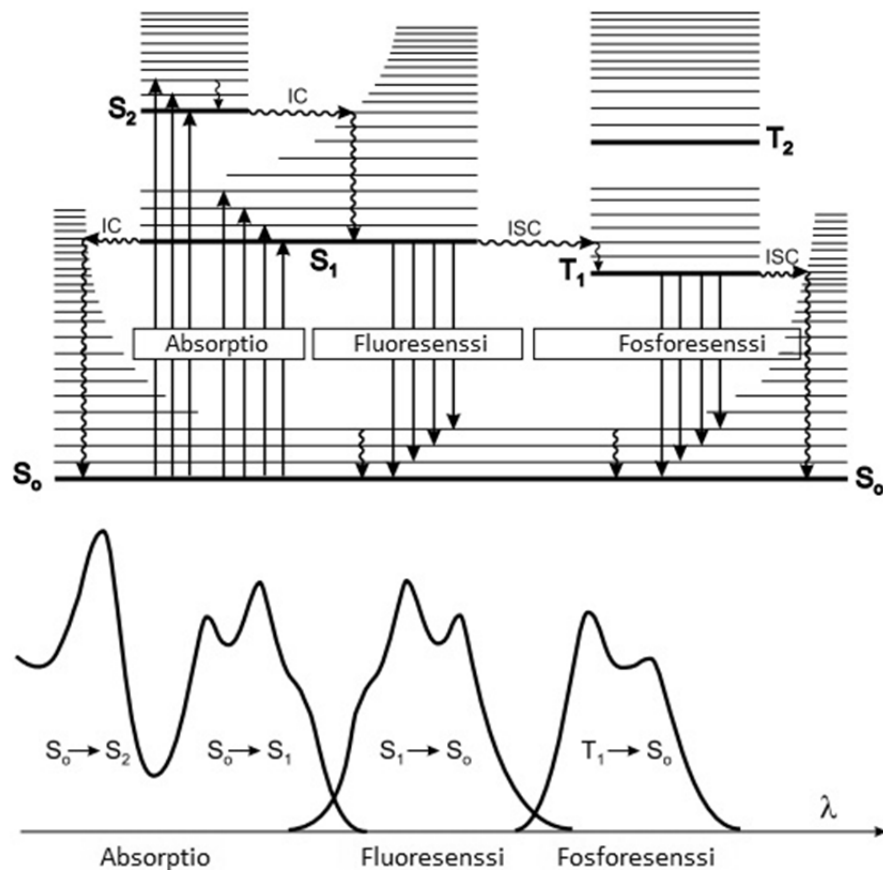
Aurinkokennon toiminta perustuu valoaktivoituun varausten erottumiseen aktiivisessa materiaalissa. Seuraavissa kappaleissa käsitellään valon ja aineen välistä vuorovaikutusta ja siihen liittyviä tunnetuimpia teorioita lyhyesti. Tämän työn tutkimuksissa valo on vuorovaikutuksessa pääasiassa orgaanisten molekyylien kanssa. Kappaleessa 2.3 perehdytään orgaanisen aurinkokennon toimintaan yksityiskohtaisemmin näiden teorioiden pohjalta.

### 2.2.1. Elektronitilojen väliset siirtymät

Kun elektroni siirtyy perustilan molekyyliorbitaalilta valokvantin,  $h\nu$ , absorption vaikutuksesta miehittämättömälle molekyyliorbitaalille, molekyyli siirtyy perustilalta  $A$  viritettyyn tilaan  $A^*$ : [13]

$$A + h\nu = A^* \quad (2.1)$$

Elektronitilojen välisiä siirtymiä kuvataan Perrin-Jablonski-diagrammilla (Kuva 2.1). Mahdollisia siirtoprosesseja ovat: fotonin absorptio, sisäinen siirtymä (IC), fluoresenssi, fosforesenssi, viivästynyt fluoresenssi sekä siglettitilan ja triplettitilan välinen siirtymä (ISC). Systeemin singlettitiloja (kokonaisspinluku  $S = 0$ ) merkitään  $S_0$  (perustila),  $S_1$ ,  $S_2 \dots$  ja triplettitiloja (kokonaisspinluku  $S = 1$ )  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3 \dots$ . Jokaiseen tilaan liittyy lisäksi vibrationaalisia tiloja, jotka vastaavat molekyylin värähtelyenergiaa. [13]



**Kuva 2.1.** Perrin-Jablonski-diagrammi sekä vastaavista siirtymistä aiheutuvat absorptio-, fluoresenssi- ja fosforesenssispektrit. [13]

Perrin-Jablonski-diagrammissa absorptiota vastaavat pystysuorat nuolet lähtevät tilan  $S_0$  alhaisimmalta vibrationaaliselta tilalta.  $v = 0$ , jolla suurin osa molekyyleistä on huoneen lämpötilassa. Kun molekyyli absorboi fotonin, tapahtuu virittyminen jollekin siglettitiloista  $S_1, S_2, \dots$  [13]

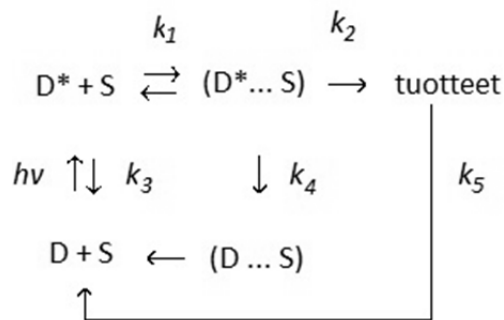
Sisäsiirtymä on säteilemätön siirtymä sellaisten tilojen välillä, jolla on sama spin-muultiplisiteetti. Sisäinen siirtymä tilalta  $S_1$  tilalle  $S_0$  on mahdollinen, mutta epätodennäköisempi kuin tilalta  $S_2$  tilalle  $S_1$ , sillä jälkimmäisessä tapauksessa tilojen välinen energia-ero on huomattavasti pienempi. Sisäisen konversion tilalta  $S_1$  tilalle  $S_0$  kanssa kilpailevat fluoresenssi eli fotonin emissio sekä systeemin välinen siirtymä triplettitilalle. Virittynyt triplettitila voi purkautua fotonin emissiona, fosforesenssina.

Fosforesenssispektri sijoittuu pidemmälle aallonpituusalueelle kuin fluoresenssispektri (Kuva 2.1), sillä triplettilätilan  $T_1$  alimman vibrationaalisen tilan energia on pienempi kuin singletttilan  $S_1$  vastaava energia. [13]

Fluoresenssiemissio on aina tilojen  $S_1$  ja  $S_0$  välinen siirtymä. Sen energia ei riipu viritysaallonpituudesta vaan ainoastaan tilan  $S_1$  energiasta. Vaikka siirtymät 0–0 ovat fluoresenssille ja absorptiolle samat, mutta vastakkaiset, niin fluoresenssin energia on kuitenkin pienempi eli se sijoittuu absorptiospektriä pidemmälle aallonpituusalueelle, mitä on havainnollistettu Kuvassa 2.1. Tämä aiheutuu virittyneen molekyylin relaksaatiosta ympäristön vaikutuksesta, joka alentaa virittyneen tilan energiaa. Stokesin säännön mukaan fluoresenssiemission aallonpituuden tulee aina olla absorptiota pidempi, mutta absorptio- ja fluoresenssispektri limittyvät usein toistensa kanssa ympäristön vaikuttaessa molempiin tiloihin siirtymävoimia leventäen. Erot perustilan ja virittyneen tilan vibrationaalisissa tiloissa ovat usein samaa suuruusluokkaa, jolloin fluoresenssispektri muistuttaa ensimmäisen absorptiovyön peilikuvaa.

Käänteinen systeemin sisäinen siirtymä  $T_1 \rightarrow S_1$  voi tapahtua, jos tilojen energiaero on pieni ja triplettilätilan  $T_1$  elinikä on riittävän suuri. Tämän seurauksena saadaan fluoresenssispektri samalla aallonpituusjakaumalla kuin tavallisessa fluoresenssissa, mutta pidemmällä fluoresenssin elinajalla, sillä molekyylin emission elinaikaa viivästyttää sen siirtyminen singletttilalta triplettilälle ja taas takaisin singletttilalle. Tämä viivästynyt fluoresenssi on termisesti aktiivinen eli voimistuu lämpötilan noustessa. Ilmiö näkyy voimakkaana fullereeneissa. [13]

Valoindusoitu elektroninsiirto (Kuva 2.2) on eräs fluoresenssin sammumis-mekanismeista. [13]



**Kuva 2.2** Donorimolekyylin  $D$  virittyneen tilan reaktiot sammuttajan  $S$  läsnäollessa [13]

Ensimmäisessä vaiheessa virittyneen donorin  $D^*$  ja sammuttajan  $S$  välille syntyy vuorovaikutus (nopeusvakio  $k_1$ ). Viritystila voi purkautua joko suoraan nopeusvakion  $k_4$  kuvaamaan reittiä tai vaihtoehtoisesti voi tapahtua valokemiallinen reaktio (nopeusvakio  $k_2$ ), jossa muodostuneet tuotteet voivat edelleen reagoida takaisin lähtöaineiksi. Jos nopeusvakio  $k_2$  kuvaisi elektronin siirtoreaktiota, saataisiin reaktion tuotteena tila, jossa varaukset ovat erottuneet ( $D^+ + S^-$ ). Tässä tapauksessa nopeusvakio  $k_5$  kuvaisi varausten rekombinaatiota. Absorboitu valoenergia voi myös ohjautua muihin reaktioihin ja



relaksaatioihin (nopeusvakiot  $k_3$  ja  $k_4$ ). Virittyneen tilan palautumista perustilaan selitetään Marcus-teorilla sekä Försterin ja Dexterin energiansiirtomekanismeilla. [13]

### 2.2.2. Elektroninsiirtoreaktiot ja Marcus-teoria

Elektroninsiirtoreaktioita (*eng. photoinduced electron transfer, ET, reactions*) lähtötilalta lopputilalle (tuotteeksi) kuvataan klassisella Marcus -teorialla. Marcus-teorian avulla voidaan mallintaa esimerkiksi fotosynteesiin ja aurinkokennoissa tapahtuvaan varausten erottumiseen liittyviä prosesseja, mikä tekee siitä biologian ja kemian näkökulmasta erittäin merkittävän teorian. Marcus-teorian soveltamisen edellytyksenä on, että elektronin luovuttajan ja vastaanottajan välillä on vuorovaikutus [13]. Akseptoriksi (A) kutsutaan molekyyliä tai suuremman molekyyli-rakenteen osaa, joka vastaanottaa elektroneja ja vastaavasti donoriksi (D) molekyyliä, joka luovuttaa elektroneja [6]. Yksinkertaisessa valoinduoidussa ET-reaktiossa lähtötila on joko D- tai A-molekyylin virittynyt tila (\*) ja tuote on varauksensiirtotila ( $\bullet+/-$ ). ET-reaktioon osallistuvat tilat ovat siten perustila,  $D + A$ , donorin tai akseptorin virittynyt tila,  $D^*$  tai  $A^*$ , sekä varauksen siirtotila,  $D^+ + A^-$ . Mahdollisia reittejä ovat sekä hapettava, että pelkistävä ET-reaktio riippuen siitä kumpaa molekyyleistä viritetään [13]: [14, 15]



Koska molekyylin virittyminen perustiloilta D tai A tiloille  $D^*$  tai  $A^*$  vastaa viritetyn tilan energiaa, voidaan viritetyn tilan energia mitata kokeellisesti molekyylin absorptio- tai emissiospektristä. Myös varauksensiirtotilalta lähtötilalle palaavia elektroninsiirtoreaktiota (*eng. back electron transfer, BET, reaction*) voidaan käsitellä Marcus-teorian avulla: [14, 15]



Marcus-teoriassa mutkikkaat ja moniulotteiset alkutilan ja lopputilan potentiaalienergiapinnat on yksinkertaistettu Gibbsin vapaaenergiaparaabeleiksi (Kuva 2.3) reaktiokoordinaatin funktiona. Reaktiokoordinaatin käyttö yksinkertaistaa potentiaalienergiapinnan yhteen ulottuvuuteen, toisin sanoen muutos reaktiokoordinaatissa vastaa muutosta molekyylin ytimen koordinaateissa. Todellisuudessa vapaaenergian paraabeli approksimaatio on kelvollinen vain lähellä energiaminimiä. [14, 15]

Marcus-teoriassa alkutilaa ja lopputilaa mallintavien paraabelien kaarevuus oletetaan samaksi, jotta lopputilan taso saataisiin alkutilan tasosta muuntamalla reaktiokoordinaattia ja energiaa. Reaktiokoordinaatin muutoksesta saadaan uudelleenjärjestäytymisenergia,  $\lambda$ , ja vastaavasti energian muutoksesta saadaan reaktion Gibbsin energia,  $-\Delta G$ . ET reaktio tapahtuu siirtymätilalla, jolla alkutilan ja lopputilan

paraabelit leikkaavat toisensa (Kuva 2.3). Jotta ET voi tapahtua, täytyy alkutilan energiaeron tasapainotilasta olla aktivoitumisenergian,  $E_A$ , suuruinen. Aktivoitumisenergia riippuu uudelleenjärjestäytymis- ja Gibbsin energioista seuraavasti: [14, 15]

$$E_A = \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2.5)$$

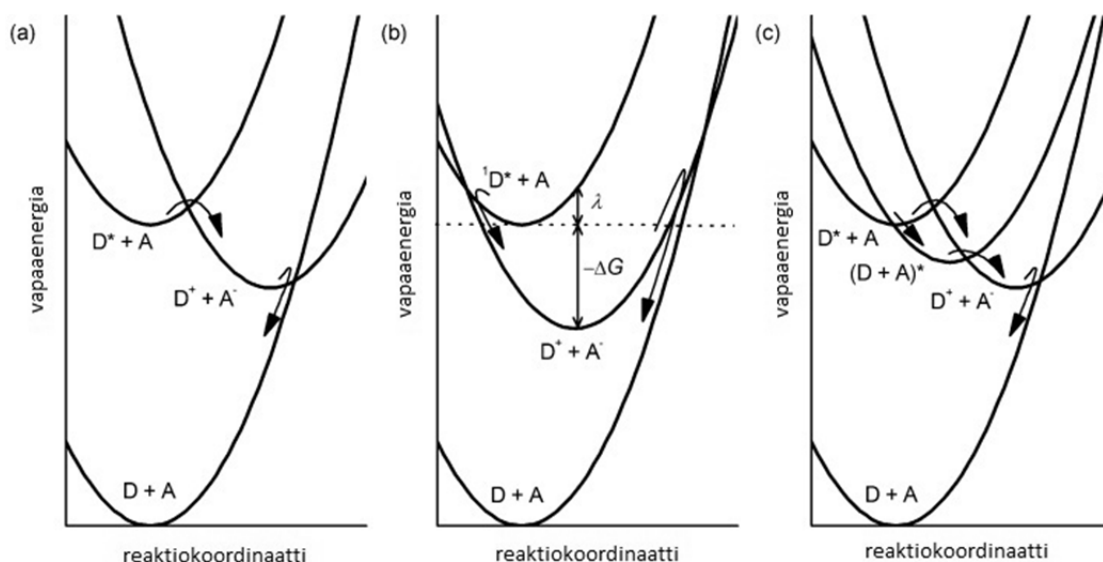
Klassisessa teoriassa siirtymätilan väliaikaisen tilan miehitys noudattaa Boltzmanin jakaumaa, ja siten ET reaktion nopeusvakioksi  $k_{ET}$  saadaan [14, 15]:

$$k_{ET} = \kappa_{el} v_n \left( -\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (2.6)$$

missä  $\kappa_{el}$  on sähköinen siirtovakio,  $v_n$  siirtymätilan läpäisytaajuus,  $k_B$  on Boltzmanin vakio ja  $T$  lämpötila. Kun yhtälöt 2.5 ja 2.6 yhdistetään, saadaan klassinen Marcus - yhtälö: [14, 15]

$$k_{ET} = \kappa_{el} v_n \left[ -\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (2.7)$$

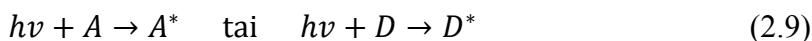
ET reaktiolle, jolle  $\kappa_{el} \ll 1$  on sovellettava kvanttimekaanista tarkastelua. Kvanttimekaaninen Marcus-teoria ottaa huomioon todennäköisyydet, joilla elektroni ja ydin tunneloituvat alkutilan ja lopputilan välillä [15]. ET- ja BET- reaktion Gibbsin energiapinnat on esitetty Kuvassa 2.3 a ja b. Kuvassa 2.3 c ET-reaktio etenee donorin ja akseptorin välisen eksiplexi-tilan (D-A)\* kautta. Eksiplexi on kompleksi, joka esiintyy vain viritetyssä tilassa. Se on D- ja A-molekyylin yhteinen viritetty tila, jossa donori ja akseptori muodostavat viritetyssä tilassa uuden yhteisen molekyyliorbitaalin. [14]



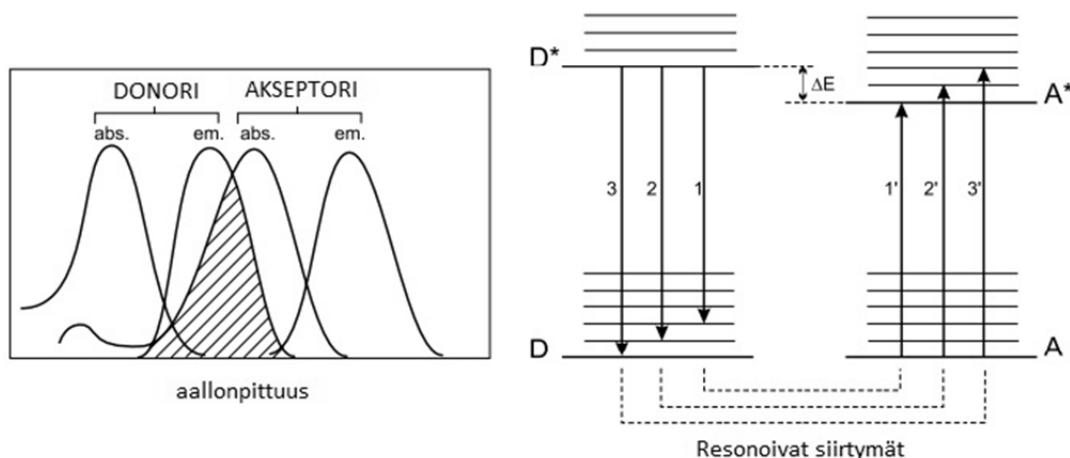
**Kuva 2.3.** Elektronin siirtoreaktion (ET) ja lähtötilalle palaavan elektronin siirtoreaktion (BET) Gibbsin vapaaenergiapinnat. (a) normaalilla ja (b) käänteisellä alueella. Uudelleenjärjestäytymisenergian,  $\lambda$ , väheneminen siirtää ET-reaktion käänteiselle alueelle, mutta sen vaikutus BET-reaktioon on selvemmin havaittavissa. (c) Eksiplexi -välitilan muodostuminen voi kiihdyttää ET reaktiota laskemalla reaktion aktivoitumisenergiaa. [14]

### 2.2.3. Energiansiirtomekanismit

Molekyylien väliset energiansiirtomekanismit voidaan jakaa säteileviin ja säteilemättömiin mekanismeihin. Säteilevässä mekanismissa energian akseptori absorboi donorin emittoiman fotonin energian. Akseptori voi olla kemiallisesti erilainen tai samanlainen kuin donori. Säteilevä energiansiirto voi tapahtua, kun D- ja A-molekyylien etäisyys on suurempi kuin viritysvaaran aallonpituus. Säteilevä energiansiirtomekanismi on kaksivaiheinen, eikä se vaadi molekyyleiltä keskinäistä vuorovaikutusta: [13]

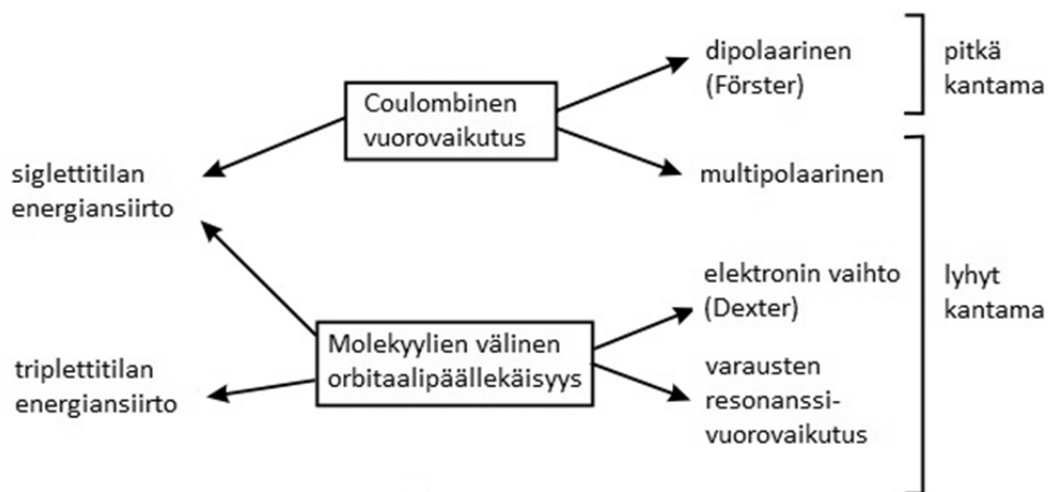


Jotta säteilemätön energiansiirto olisi mahdollista, täytyy D- ja A-molekyylien olla vuorovaikutuksessa keskenään. Viritysergiansiirto voi tapahtua, jos donorin emissiospektri on limittäin akseptorin absorptiospektrin kanssa, jolloin useilla D- ja A-molekyylien vibrationaalisilla siirtymillä on toisiaan vastaavat energiat. Nämä siirtymät ovat resonanssissa keskenään, joten voidaan puhua resonoivasta energiansiirrosta (Kuva 2.4).



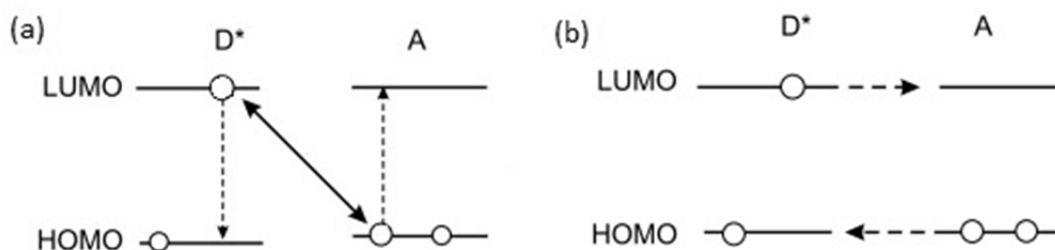
**Kuva 2.4.** Mallikuva absorptio- ja emissiospektrien limittymisestä sekä energiatasokaavio donori- ja akseptorimolekyylin toisiaan vastaavista tiloista säteilemättömässä energiansiirrossa. [13]

Energiansiirto voi tapahtua useiden eri vuorovaikutusmekanismien välityksellä. Coulombiset vuorovaikutukset voivat olla joko pitkän kantaman dipoli-dipolivuorovaikutuksia (Försterin mekanismi) tai lyhyen kantaman multipolaarisia vuorovaikutuksia. Molekyyliden orbitaalien limittymisestä johtuvat vuorovaikutukset, jossa elektronit siirtyvät (Dexterin mekanismi), sekä varausten resonanssivuorovaikutukset vaikuttavat vain lyhyellä kantamalla. Säteilemättömän energiansiirron vuorovaikutuksia on havainnollistettu Kuvassa 2.5. [13]



**Kuva 2.5.** Vuorovaikutukset säteilemättömässä energiansiirrossa. [13]

Försterin energiansiirtomekanismi on Coulombinen pitkän kantaman vuorovaikutus (Kuva 2.6 a). Kun D-molekyylin viritystila palaa perustilalle muuttuu molekyylin dipolimomentti, mikä aiheuttaa vastaavan dipolimomentin muutoksen A-molekyylissä, minkä seurauksena A virittyy elektronisesti. Energia on siirtynyt näiden molekyyliden välillä dipoli-dipolivuorovaikutuksella. [13]



**Kuva 2.6.** (a) Försterin Coulombinen energiansiirtomekanismi. (b) Dexterin elektronin vaihtomekanismi. [13]

Dexterin elektronin vaihtomekanismi (Kuva 2.6 b) on lyhyen kantaman mekanismi. Virittynyt elektroni siirtyy donorin alimmalta miehittämättömältä molekyyliorbitaalilta (*Lowest unoccupied Molecular Orbital*), LUMO-tilalta, akseptorin LUMO-tilalle ja vastavaroisesti perustilan elektroni akseptorin korkeimmalta miehitettyltä molekyyliorbitaalilta (*Highest Occupied Molecular Orbital*), HOMO-tilalta, donorin HOMO-tilalle. Erittäin nopeassa siirtymässä viritetyn tilan energia siirtyy molekyyliltä toiselle. Mekanismin tapahtumisen edellytyksenä on molekyylien orbitaalien limittyminen ja se, että A:n viritysendergia,  $A-A^*$ , on suurempi kuin D:n viritysendergia  $D-D^*$ . [13]

### 2.3. Orgaanisen aurinkokennon toimintaperiaate

Orgaanista aurinkokennoa säteilyttäessä vapaiden varausten muodostuminen tapahtuu orgaanisessa eli valoaktiivisessa kerroksessa DA-rajapinnassa. Valoaktiivisen kerroksen lisäksi kenno koostuu kahdesta elektrodista (katodi ja anodi) sekä elektronien ja aukkojen siirtoa avustavista orgaanisista tai epäorgaanisista kerroksista.

Valoindusoitu sähkövirran syntyminen aurinkokennossa voidaan jakaa neljään vaiheeseen: (i) fotonien absorptioon aiheuttamaan eksitonien (elektroni-aukkoparien) muodostumiseen, (ii) eksitonien diffuusioon donori-akseptorirajapinnalle, (iii) eksitonien hajoamiseen varauksen kuljettajiksi ja (iv) varauksen kuljettajien kulkeutumiseen elektrodeille [6, 3]. Eksitonit ovat sähköisesti neutraaleja kvasihiukkasia, jotka muodostuvat Coulombisesti sitoutuneesta elektroni-aukkoparista [16, 10, 1].

#### 2.3.1. Fotonien absorptio ja viritystilän diffuusio

Kun aurinkokennoa säteilytetään, syntyy orgaaniseen kerrokseen valon absorbtion vaikutuksesta (tyypillisesti donoriin) eksitoneja [3, 2]. Aurinkokennon toiminnan kannalta on välttämätöntä, että donori, akseptori tai mieluiten molemmat absorboivat näkyvää valoa [7]. Absorbtiota voi tapahtua näkyvän valon lisäksi myös IR-alueella sekä osilla UV-alueella. Orgaanisten molekyylin kykyä absorboida fotoneja (Yhtälö 2.1) kuvaa kaistarako, joka on molekyylin HOMO- ja LUMO-orbitaalien välinen energiaero. [3]

Jotta molekyyli voi absorboida valoa, tulee sen kaistaraon vastata yksittäisen fotonin energiaa. Orgaanisille puolijohteille tyypillinen kaistarako on 1,5–2,0 eV [7]. Tämä vastaa näkyvän valon aallonpituusaluetta 600–800 nm, joten ideaalisessa aurinkokennossa tarvitaan useita eri yhdisteitä, jotta koko auringonspektrin aallonpituusalue (Kuva 1.1) pystytään kattamaan. Fotonin energia  $E$  saadaan seuraavasta yhtälöstä, missä  $h$  ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js) on Planckin vakio,  $c$  ( $2,998 \cdot 10^8$  m/s) on valonnopeus tyhjiössä ja  $\lambda$  (m) säteilyn aallonpituus [9, 17]: [3]

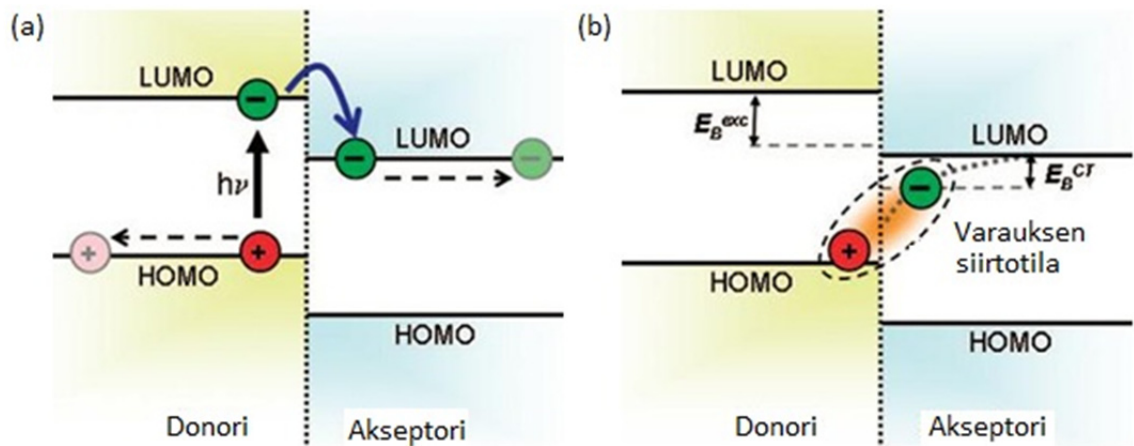
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.10)$$

Eksitonin elinikä vaihtelee tyypillisesti välillä 100 ps – 1 ns, minkä jälkeen eksitoni hajoaa vapaiksi varauksen kuljettajiksi tai purkaa muuten viritystilansa [16]. Matkaa, jonka eksitoni kulkee ennen sen viritystilan purkautumista, kutsutaan eksitonin diffuusiomatkaksi. Diffuusiomatkan suuruus on orgaanisissa puolijohteissa noin 10 nm [16]. Donorin ja akseptorin rajapinnan etäisyyden täytyy olla pienempi kuin eksitonien diffuusiomatka, jotta eksitoni voi hajota vapaiksi varauksen kuljettajiksi ja siten mahdollistaa aurinkokennon toiminnan [7]. Jos D- ja A-faasien välimatka on diffuusiomatkaa pidempi, eksitonit eivät pääse hajoamaan vaan ne rekombinoituvat perustilalle ilman, että vapaita varauksen kuljettajia muodostuu. [7].

### 2.3.2. Vapaiden varauksen kuljettajien muodostuminen

Kun eksitonit saavuttavat DA-rajapinnan, ne hajoavat varausten jakautuessa donorin ja akseptorin välillä. Eksitonin jakautuessa positiivisesti varatut aukot siirtyvät tai pysyvät donorifaasissa ja negatiiviset elektronit siirtyvät akseptorifaasiin (Kuva 2.7 a). Molempien faasien on muodostettava katkeamaton verkosto, joka ylettyy kennon elektrodeille asti, jotta varauksen kulkeutuminen voi mahdollistaa aurinkokennon toiminnan [7]. [16]

Varausten erottumisessa ei välttämättä heti muodostu vapaita varauksen kuljettajia vaan DA-rajapinnan yli voi muodostua Coulombisesti sidottu elektroni-aukopari (Coulombin energia luokkaa 0,1 - 0,05 eV) (Kuva 2.7 b). Myös näiden tilojen täytyy hajota vapaiksi varauksen kuljettajiksi, jotta varausten kerääminen elektrodeille on mahdollisimman tehokasta. [16]



**Kuva 2.7.** (a) Donoriakseptorirajapinnan energiadiagrammi, jossa on esitetty donorimolekyylin elektronin virittyminen valokvantin vaikutuksesta LUMO -tilalle. Viritystä seuraa elektronin siirtyminen akseptorin LUMO -tilalle sekä varausten siirtyminen pois DA-rajapinnasta. (b) Rajapinnan yli muodostuva elektroniaukkopari tai varauksensiirtotila, jonka energia riippuu elektronin ja aukon välisestä Coulombisesta vuorovaikutuksesta, jota Kuva katkoviivakäyrä.  $E_B^{exc}$  on eksitonin sidosenergia ja  $E_B^{CT}$  varauksen siirtotilan energia.[16]

Mikäli varauksensiirtotila muodostuu DA-rajapintaan, sen spin voi vaihdella singletti- ja triplettilojen välillä. Spintilastaan riippuen varauksensiirtotilat voivat varausparin rekombinaation tuloksena joko muodostaa perustilan  $S_0$  tai triplettilan eksitonin  $T_1$ . Vaihtoehtoisesti ne voivat myös edelleen hajota vapaiksi varauksen kuljettajiksi. Eksitonin diffuusionopeus riippuu elektronin ja aukon välisestä etäisyydestä eksitonin sisällä ja Coulombin säteen suhteesta. Vapaat varaukset diffundoituvat elektrodille muodostaen sähkövirtaa, mikäli ne välttävät matkallaan rekombinaation.[16]

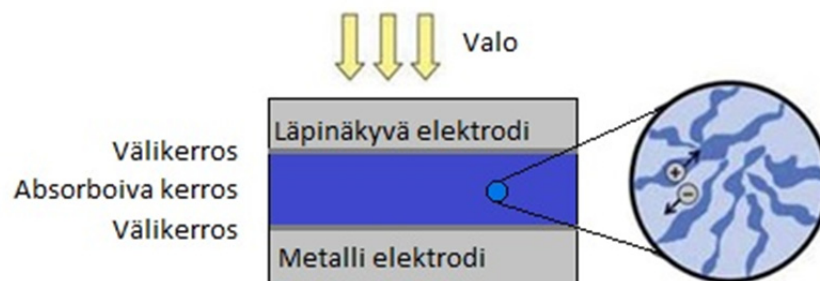
Aktiivisen kerroksen morfologialla eli molekyylien rakenteeseen ja sijoittumiseen liittyvillä tekijöillä on suuri merkitys aurinkokennon toimintaan. Morfologialla on kiistaton vaikutus varausten erottumiseen ja liikkeeseen aktiivisessa kerroksessa, jotka vaikuttavat suoraan aurinkokennon hyötysuhteeseen [2]. Ideaalisessa kennossa molekyylit muodostavat sekä donori- että akseptorifaasista katkeamattoman verkoston elektrodille, jota pitkin vapaat varauksen kuljettajat pääsevät liikkumaan. Myös DA-rajapinnan pinta-ala täytyy maksimoida, jotta eksitonien hajoaminen vapaiksi varauksen kuljettajiksi olisi mahdollisimman tehokasta. Donori- ja akseptorimolekyylien etäisyyden DA-rajapinnasta on oltava muodostuneen eksitonin Coulombista sädetä suurempi, jotta eksitonien hajoaminen vapaiksi varauksen kuljettajiksi olisi mahdollisimman tehokasta. Donori- ja akseptorifaasien optimointi on morfologinen haaste. [16, 19]

### 2.3.3. Varauksen kuljettajien kerääminen elektrodeille

Aurinkokennossa käytettyjen elektrodien täytyy olla sähköisiltä ominaisuuksiltaan erilaisia, jotta elektronit kulkeutuvat selektiivisesti toiselle elektrodeista ja aukot toiselle. Pienintä mahdollista energiaa, jolla delokalisoitunut elektroni irtaana aineen pinnasta, kutsutaan aineen työfunktioksi  $\Phi_f$  [9]. Potentiaaliero kennon sisällä saadaan aikaan käyttämällä toisena elektrodina materiaalia, jolla on korkea työfunktio  $\Phi_f$ , ja toisena elektrodina materiaalia, jonka työfunktio  $\Phi_f$  on matala. Tästä potentiaalierosta aiheutuu kennon sisälle sähkökenttä, joka osatekijänä vaikuttaa siihen, että elektronit kulkeutuvat matalan työfunktion katodille ja aukot korkean työfunktion anodille. Kun varaukset saavuttavat elektrodit, siirtyvät ne ulkoiseen virtapiiriin tuottaen sähkövirtaa. Tehohäviöitä aiheutuu varausten kulkeutumisen aikana tapahtuvasta varausten rekombinaatiosta. [7]

## 2.4. Orgaanisen aurinkokennon rakenne

Perinteisessä orgaanisessa aurinkokennossa elektroneja keräävänä elektrodina (katodina) käytetään metallia, jolla on matala työfunktio  $\Phi_f$ . Aukkoja keräävänä elektrodina (anodina) taas käytetään indiumtinaoksidia (ITO), jolla on korkeatyöfunktio. Elektronit siis kulkevat kohti metallielektrodi ja aukot kohti läpinäkyvää elektrodia. Kuvassa 2.8 on esitetty yksinkertaistettu orgaanisen aurinkokennon rakenne. [7]



**Kuva 2.8.** Yksinkertaistettu orgaanisen aurinkokennon rakenne. Rakenne koostuu läpinäkyvästä elektrodista ja metallielektrodista sekä absorboivasta, orgaanisesta kerroksesta. Välikerrokset avustavat elektroneiden ja aukkojen siirrossa elektrodeille. [2]

Tässä työssä valmistettiin aurinkokennoja, joiden rakenne on niin sanotusti käänteinen. Näissä kennoissa aukkoja keräävänä anodina toimii korkean työfunktion metalli, kuten hopeaoksidi (AgO) tai kulta (Au). Indiumtinaoksidi (ITO) taas toimii suhteessa matalamman työfunktionsa vuoksi elektroneja keräävänä katodina. [7]



### 2.4.1. Aurinkokennon ensisijaiset kerrokset

Yksinkertaisimmillaan aurinkokenno koostuu kahdesta elektrodista ja valoherkästä aktiivisesta kerroksesta. Näissä kerroksissa tapahtuvat valon absorboituminen, varausten syntyminen, varausten kuljetus ja keräys elektrodeille. Aurinkokennossa käytetään usein myös elektroneiden ja aukkojen siirtoa avustavia tai elektrodeja suojaavia kerroksia. Valoherkän kerroksen paksuus on tyypillisesti 100–200 nm ja muiden kerrosten paksuudet ovat luokkaa 50–100 nm. [2, 1, 7]

#### Läpinäkyvä substraattimateriaali: lasi tai muovi

Substraattimateriaalissa ei tapahdu kennoreaktioita, mutta se on kennon rakentamisen kannalta välttämätön, sillä muut kerrokset työestetään sen päälle moninaisin eri työmenetelmin. Substraatti on toisin sanoen aurinkokennon tukirakenne.

Yleisimmin orgaanisissa aurinkokennoissa käytetty substraattimateriaali on lasi edullisen hintansa vuoksi. Lisäksi se suojaa kennoa hapen ja veden diffuusiolta. Lasia on kaupallisesti saatavilla pinnoitettuna useilla käytetyillä elektrodimateriaaleilla, kuten indiumtinaoksidilla, ITO, jota myös tässä työssä käytetään. Lasin lisäksi voidaan käyttää muoveja, kuten poly(etyleenitereftalaattia) tai polyeetterisulfonia. Muovien käytön etuna on niiden joustavuus, keveys ja muunneltavuus. [1]

#### Läpinäkyvä elektrodi

Käytetyin läpinäkyvä elektrodimateriaali on ITO, jota on kaupallisesti saatavana eri paksuisina kerroksina lasin tai muovien päällä. ITO on puolijohde, jolla on leveä kaistarako  $E_g = 3,2\text{--}4,0$  eV. Kaistarako kattaa noin 85 % näkyvän valon spektristä, mikä takaa orgaaniselle, valoaktiiviselle kerrokselle hyvät mahdollisuudet fotonien absorboimiseen laajalla aallonpituusvälillä. ITO:n työfunktion suuruus on noin 4,7 eV. Työfunktion arvoa voidaan nostaa puhdistamalla pinnasta orgaanisia epäpuhtauksia happi- tai typpi-plasmalla. ITO:n käyttöä puoltaa myös sen alhainen resistanssi. [1]

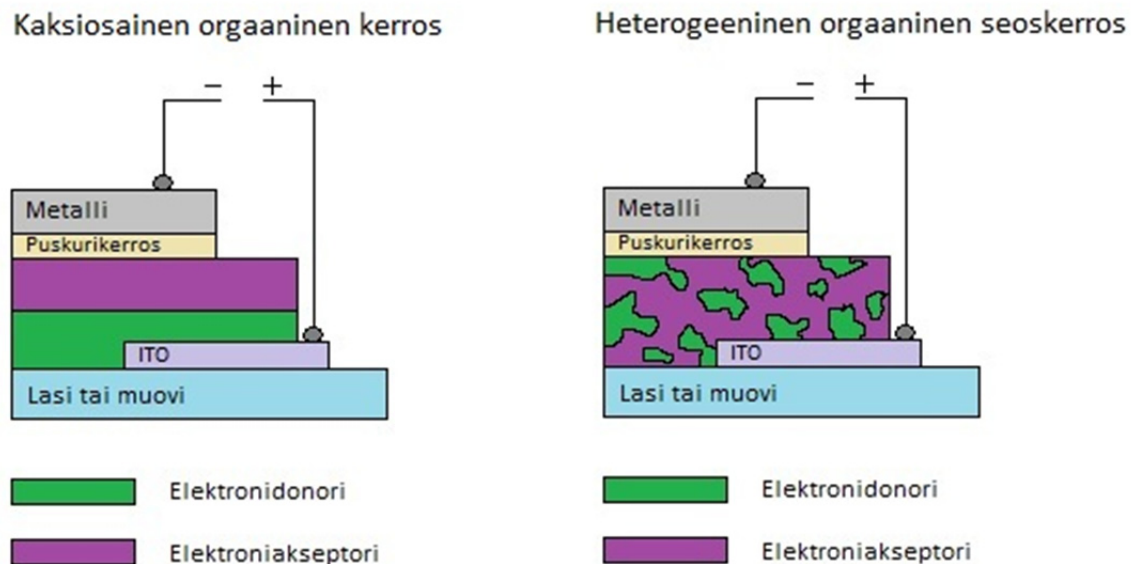
ITO:lla on kuitenkin myös huonot puolensa: indium hinta on tällä hetkellä 650–700 \$/kg ja se voi edelleen nousta, mikäli sen käyttö aurinkokennoissa yleistyy entisestään. [1]

#### Orgaaninen, valoherkkä kerros

Ensimmäiset orgaaniset aurinkokennot koostuivat yhdestä orgaanisesta kerroksesta (*Schottky junction solar cells*), joka oli sijoitettu kahden metallielektrodin väliin. Toisin sanoen kennossa oli vain kaksi rajapintaa, jolloin näiden kennojen tehokkuuteen vaikutti hyvin voimakkaasti käytettyjen elektrodien työfunktio. Monille orgaanisille aineille on ominaista eksitonien lyhyt diffuusiomatka, minkä vuoksi varausten jakautuminen voi tapahtua vain kapealla alueella lähellä orgaaninen kerros - elektrodi -rajapintaa. Yhden orgaanisen kerroksen kannalta ongelmallista on myös se, että vapaat varauksen kuljettajat liikkuvat elektrodeille samassa kerroksessa, jolloin riski varausten rekombinaatioon on suuri. Korkeimmat näille kennoille raportoidut höytysuhteet jäävät 0,3 %. [3]

Orgaanisessa aurinkokennotutkimuksessa tehtiin läpimurto vuonna 1986, kun Tang tutkimusryhmineen kehitti kaksiosaisen orgaanisen kerroksen, jolla saavutettiin 1 % hyötysuhde [18]. Tangin kenossa donori ja akseptori kerrokset on asetettu päällekkäin orgaaniseen, heterogeenisen liitokseen. Tällöin varausten jakautuminen tapahtuu donorin ja akseptorin välisellä tasaisella rajapinnalla. Kahden kerroksen suurin etu yhteen kerrokseen nähden on se, että siinä varausten diffuusio elektroleille tapahtuu aukoilla D-kerroksen läpi ja elektroneilla A-kerroksen läpi, mikä pienentää huomattavasti rekombinaation mahdollisuutta. Lisäksi varausten erottuminen on kaksikerrosrakenteessa tehokkaampaa. Rakenteelle on sittemmin raportoitu noin 5 % hyötysuhteita. [3, 20]

DA-rapinta-alaa voidaan kasvattaa sekoittamalla D- ja A-faasit toisiinsa, jolloin kaksiulotteisen rajapinnan sijasta muodostuu kolmiulotteinen verkosto. Tämän seurauksena kennon aktiivinen pinta-ala kasvaa ja absorptio vaikutuksesta syntyneet eksitonit hajoavat vapaiksi varauksen kuljettajiksi tehokkaammin, sillä diffuusiomatka rajapinnalle on rakenteessa lyhyt. Rakenne kehitettiin vuonna 1995, mutta ensimmäiset sillä saavutetut hyötysuhteet jäivät alle 1 %. Tällä hetkellä korkein raportoitu hyötysuhde noin 10 % ja tutkimusryhmät ympäri maailmaa julkaisevat systemaattisesti 4–8 % hyötysuhteita [17]. Vaikka tällaisten orgaanisen heterogeenisen seoskerroksen valmistaminen on suhteellisen halpaa ja yksinkertaista, rakenteen toimintaan liittyvät mekanismit ja ovat monimutkaisia eikä tiedeyhteisöllä ole niistä vielä täyttä ymmärrystä. Tässä työssä valmistettujen aurinkokennojen orgaaniset kerrokset ovat edellä kuvattuja heterogeenisiä seoskerroksia. Kaksikerrosrakenteisen sekä heterogeenisen orgaanisen seoskerroksen kennorakenteet on esitetty Kuvassa 2.9. [3]



**Kuva 2.9.** Kaksiosaisen orgaanisen kerroksen sekä heterogeenisen orgaanisen seoskerroksen rakenteet. [3]

### Metallielektrodi

Metallielektrodin valinnassa on tärkeää ottaa huomioon elektrodin työfunktio  $\Phi_f$ , jotta kennon sisäinen sähkökenttä erottaa muodostuneet varaukset DA-rajapinnassa. Koska läpinäkyvän elektrodin, ITO, työfunktion on likimain 4,7 eV, metalli, jonka työfunktio on alhaisempi aiheuttaa kentän, jossa ITO toimii anodina ja metalli katodina. Tällaisia metalleja ovat alumiini (Al) ( $\Phi_f \approx 4,2$  e V), ja kalsium (Ca) ( $\Phi_f \approx 2,9$  e V). [1]

Hopean (Ag) työfunktio on hyvin lähellä ITO vastaava arvoa ( $\Phi_f \approx 4,3\text{--}4,7$  e V), mutta hopean hapettua hopeaoksidiksi sen työfunktion arvo nousee ( $\Phi_f \approx 5,0$  eV). Kullan (Au) työfunktio taas on ITO vastaa arvoa suurempi ( $\Phi_f \approx 5,1$  e V) [21]. Hopea- ja kultaelektrodeja käytetään käänteisen rakenteen kennoissa, joissa metalli toimii anodina. Tässä työssä metallielektrodiksi valittiin korkea työfunktioinen hopea, joka hapettuu ilmassa hopeaoksidiksi, sillä se on kultaa edullisempaa. [1]

Metallielektrodin valinnassa on lisäksi otettava huomioon aktiivisen kerroksen energiatasot. Jotta elektroneiden keräys katodilla olisi tehokasta, tulee metallielektrodin työfunktion arvon vastata A-molekyylin LUMO-energiaa tai olla sitä alhaisempi. [1]

#### 2.4.2. Puskurikerrokset

Varausten liikkuvuuden parantamiseksi kennoissa käytetään puskurikerroksiksi kutsuttuja välikerroksia, joilla on moninaisia tehtäviä: (i) puskurikerroksen läsnäolo vaikuttaa varausten kulkeutumiseen orgaanisen kerroksen ja elektrodien välillä ja estää siten varausten rekombinoitumisen väärällä elektrodilla, (ii) puskurikerros suojaa orgaanista kerrosta elektrodin diffuusiolta sekä (iii) ehkäisee happi ja vesimolekyylien pääsyä kennorakenteeseen. Puskurikerrokset eivät aina ole kennon toiminnalle välttämättömiä, mutta tehoistavat sitä. [3, 22, 23]

Käänteisessä kennorakenteessa katodina toimii läpinäkyvä ITO, joten katodipuskurikerros sijoittuu sen ja orgaanisen kerroksen väliin. Hyvän katodipuskurikerrosmateriaalin työfunktio vastaa akseptorimolekyylin LUMO-energiatasoa. Hyvän katodipuskurikerroksen tulee (i) olla ohmisessa kontaktissa (toisin sanoen varausten liike on esteetöntä) akseptorimolekyyleihin, (ii) tehostaa elektronien kulkeutumista katodille laskemalla sen työfunktion arvoa, (iii) ehkäistä aukkojen pääsy katodille, (iv) olla termisesti ja valokemiallisesti vakaa sekä (v) olla läpinäkyvä käänteisen kennorakenteen tapauksessa. [23]

Myös orgaanisen kerroksen ja metallielektrodin välisiä puskurikerroksia käytetään laajalti. Tässä työssä ne ovat käänteisen kennorakenteen vuoksi anodipuskurikerroksia. Hyvän anodipuskurikerroksen tulee (i) olla ohmisessa kontaktissa donorimolekyyleihin, (ii) tehostaa aukkojen kulkeutumista anodille nostamalla sen työfunktion arvoa, (iii) ehkäistä elektronien pääsy anodille, (iv) olla termisesti ja valokemiallisesti vakaa sekä (v) olla läpinäkyvä perinteisen kennorakenteen tapauksessa. Anodipuskurikerroksessa käytettävän orgaanisen tai epäorgaanisen aineen HOMO-energiatason tulee vastata anodin työfunktia, jotta ohminen kontakti kerrosten välillä olisi hyvä. [23]

### 2.4.3. Donori-akseptoripari: dyadi

Jotta ET reaktio voisi tapahtua, täytyy elektronidonorin ja -akseptorin olla lyhyen välimatkan päässä toisistaan. Liuoksissa tapahtuvissa valokemiallisissa reaktioissa tähän vaaditaan joko suuri sammuttajamolekyylien konsentraatio ja/tai D- tai A-molekyylin pitkäikäinen viritystila. Näitä vaatimuksia ei kuitenkaan aina voida täyttää. Ongelma voidaan osittain kiertää liitämällä donori ja akseptori kovalenttisella sidoksella, molekyyliketjulla tai -ketjuilla toisiinsa. Tällöin D- ja A- molekyylien keskinäinen etäisyys sekä avaruudellinen sijoittuminen ovat osittain hallittavissa. Näitä molekyylipareja kutsutaan D-A-dyadeiksi. [14]

D-A-dydien valokemia on huomattavasti monimutkaisempaa kuin sarja peräkkäisiä elektroniensiihtymiä viritetyltä singletttilalta varauksensiirtotilan kautta perustilalle. Energian siirtymisen, systeemin välisten siirtymien sekä välitilojen tasopainotilojen on havaittu liittyvän viritystilan relaksaatioprosessiin. Tutkimuksissa on myös huomattu merkittäviä eroja ET reaktioissa sellaisille dyadeille, joissa D- ja A-molekyylien avaruudellinen sijoittuminen on erilainen, huolimatta siitä, että D- ja A-molekyylit pysyvät samoina. Dyadeille on tyypillistä viritystilan purkautuminen molekyylin sisäisen eksiplexi -välitilan kautta (D-A)\* (Kuva 2.3 c). [14]

Elektronin siirtoa kiinteissä molekyylikalvoissa tutkitaan yleensä järjestäytyneissä yhden D-A-molekyyliparin paksuisissa kerroksissa tai rakenteissa, joissa D-A-dyadikerros on osana aurinkokennoa. D-A-dyadeista voidaan Langmuir-Blodgett- (LB) tai Langmuir-Schäffer (LS) -menetelmillä valmistaa hyvin järjestäytyneitä ja yhden molekyylin paksuisia kalvoja. Jos D-A pareilta ei vaadita järjestäytyntä rakennetta, voidaan kiinteä molekyylikalvo valmistaa spinnipäällystysmenetelmällä (*eng. spin coating*) tai haihduttamalla pisara tutkittavaa liuosta substraattimateriaalin pinnalle (*eng. drop casting*). Tällöin molekyylikalvon avaruusrakenne on summittainen ja usein havaitaan myös molekyylien yhteen kerääntymistä, aggregoitumista. Tällaisten kalvojen valokemia voi poiketa suurestikin järjestäytyneestä kerroksesta. Tässä työssä molekyylikalvot valmistetaan spinnipäällystysmenetelmällä, sillä työssä tutkitussa D-A-dyadimolekyyliä ei ole hydroskooppista ”ankkuriryhmää”, joka vaaditaan järjestäytyneen kerroksen valmistukseen LB- tai LS-menetelmillä. Lisäksi menetelmällä saadaan paksumpikerros ja siten näytteestä voimakkaampi absorptio. [14]

Aurinkokennossa D-A-dyadimolekyylit helpottavat varausten kulkeutumista elektrodeille, sekä laajentavat kennon absorboimaa spektriä. D-A-dyadimolekyyleille on ominaista pitkä varauksensiirtotilan elinikä sekä tehokas varausparin erottuminen. Tässä työssä valmistettavaa peryleenidi-imidi–fullereenidyadia käytetään orgaanisen aurinkokennon valoaktiivisessa kerroksessa seosaineena laajasti tutkitussa kennorakenteessa. Lisäksi sillä korvattiin kokonaan ja osittain tunnetun kennorakenteen D- ja A molekyyli erillisissä koesarjoissa. Dyadimolekyylin käyttö laajentaa aurinkokennon absorptioprofiili ja tehostaa siten fotonien absorptiota orgaanisessa kerroksessa erityisesti PDI:lle tyypillisellä alueella. Työssä valmistetaan heterogeenisiä seoskerroksia, joissa dyadin on tarkoitus tehostaa varauksen siirtoa koko

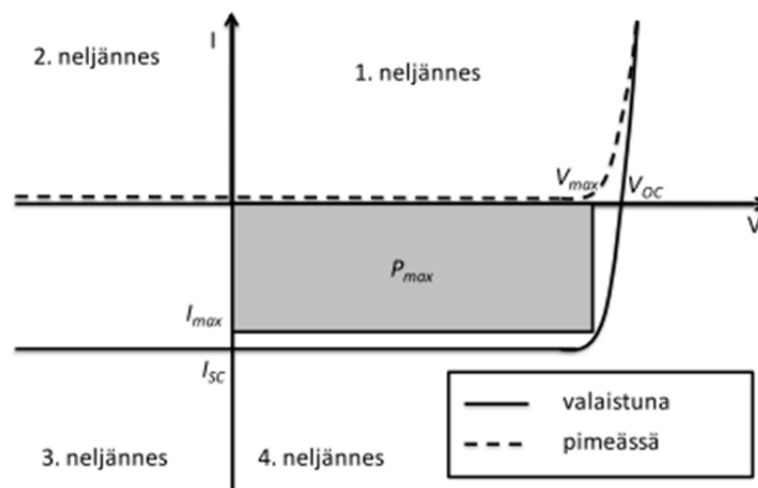
kolmiulotteisen faasiverkoston rajapinnalla, millä on oletettavasti positiivinen vaikutus kennon hyötysuhteeseen. [3]

## 2.5. Orgaanisen aurinkokennon karakterisointi

Jotta erilaisia aurinkokennorakenteita voidaan vertailla toisiinsa ja muihin energiantuotantolähteisiin, täytyy niistä pystyä kokeellisesti määrittämään vertailukelpoisia parametreja, kuten kennon hyötysuhde. Tässä työssä aurinkokennonäytteistä mitattiin karakterisointia varten virtajännitekäyrä (IV-käyrä) säteilyttämällä aurinkokennonäytteitä auringonvalosimulaattorissa.

### 2.5.1. Virtajännitekäyrä ja siihen liittyvät tekijät

Aurinkokennon toimintaa pimeässä ja valaistuna kuvataan IV-käyrällä. IV-käyrän avulla voidaan määrittää kennon tuottama suurin mahdollinen virta ja jännite sekä niiden avulla aurinkokennon suurin mahdollinen höytysuhde. Kuvassa 2.10 on esitetty ideaalisen IV-käyrän muoto, joka muistuttaa suorakulmiota. [3]



**Kuva 2.10.** Ideaalisen virtajännitekäyrän muoto säteilytettynä (yhtenäinen viiva) ja pimeässä (katkoviiva). Pimeässä mitattukuvaaaja vastaa ideaalista diodia ja valossa mitattu Kuvaaaja kertoo kennon toiminnasta. [24, 3, 25]

IV-käyrän avulla saadaan paljon tietoa aurinkokennon toiminasta. Siitä voidaan määrittää kennon toimintaa kuvaavia tekijöitä, kuten oikosulkuvirtaa  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännitettä  $U_{oc}$ , sekä kennon täyttökerrointa  $FF$ . Oikosulkuvirta  $I_{sc}$  on suurin mahdollinen virta, joka kennosta voidaan saada, kun sitä säteilytetään. Se on nimensä mukaisesti virta oikosulkuolosuhteissa eli silloin, kun kennossa ei ole jännitettä tai resistanssia. Avoimen piirin jännite  $U_{oc}$  on kennon jännite silloin, kun siinä ei kulje virtaa. Se on samalla suurin mahdollinen kennon tuottamajännite. Täyttökerroin  $FF$  on kennon tuottaman maksimitehon  $P_{max}$  ja kennon todellisen tehon suhde. Kennon maksimiteho saadaan Ohmin laista: [3]

$$P_{max} = U_{max}I_{max} \quad (2.11)$$

Ja kennon täyttökerroin edelleen yhtälöstä: [3]

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc}U_{oc}} = \frac{U_{max}I_{max}}{I_{sc}U_{oc}} \quad (2.12)$$

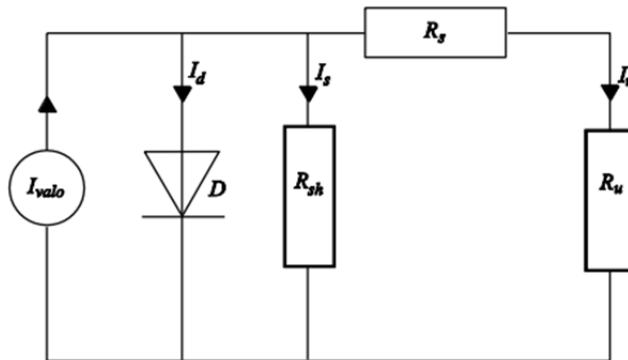
Mitä suurempi täyttökertoimen arvo on, sitä enemmän IV-käyrän muoto muistuttaa suorakulmiota. Kennon hyötysuhde  $\eta$  saadaan kennon tuottaman maksimitehon ja kennon säteilyttämiseen käytetyn valolähteen tehon  $P_o$  suhteesta: [3]

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_o} = \frac{FFI_{sc}U_{oc}}{P_o} \quad (2.13)$$

Hyötysuhde on tärkein kennon toiminta Kuvaava parametri, sillä sen avulla aurinkokennoja voidaan vertailla toisiinsa ja muihin energianlähteisiin.

### 2.5.2. Aurinkokennon ekvivalenttipiiri

Aurinkokennon toimintaa voidaan kuvata ekvivalenttipiirillä, jossa on ideaalisia komponentteja. Perinteiseen puolijohteita kuvaavaan piiriin kuuluu diodi, sarjaan kytketty vastus, rinnan kytketty vastus, jännitelähde ja virtalähde. Aurinkokennon ekvivalenttipiiri on esitetty Kuvassa 2.11. [2]



**Kuva 2.11.** Perinteinen aurinkokennoa mallintava ekvivalenttiovirtapiiri. [24]

Valovirtalähde  $I_{valo}$  Kuvaa kennon (valon absorption seurauksena) tuottamia vapaita varauksia eli kennossa kulkevaa virtaa. Sarjaresistanssi  $R_s$  Kuvaa kennon sisäistä resistanssia eli varausten kulkua elektrodeille ja rinnakkaisresistanssi  $R_{sh}$  taas Kuvaa elektronien ja aukkojen rekombinaatiota. Diodi  $D$  on jännitteestä riippuva vastus. [2, 1]

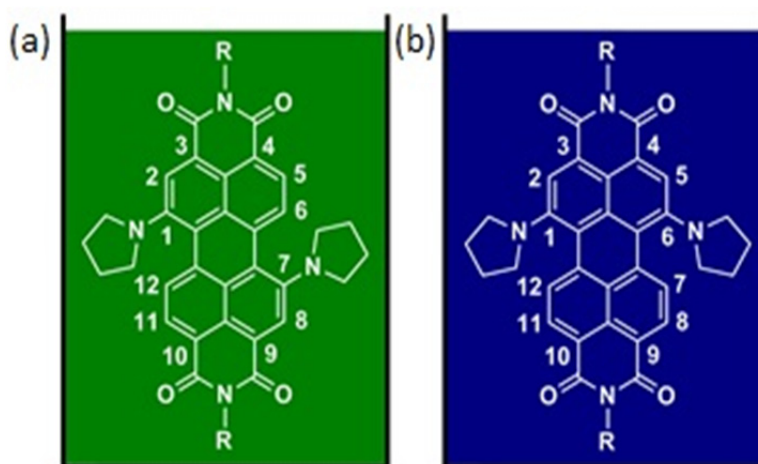
Sekä sarjaresistanssi  $R_s$  että rinnakkaisresistanssi  $R_{sh}$  voidaan määrittää IV-käyrältä. Sarjaresistanssi dominoi kennon käytöstä suurille jännitteillä ja tällöin se saadaan määritettyä IV-käyrän kulmakertoimen käänteislukuna, kun piirin jännite on

avoimen piirin jännitettä suurempi ( $U > U_{oc}$ ). Rinnakkaisresistanssi taas on IV-käyrän kulmakertoimen käänteisluku pienillä jännitteillä ( $U \approx 0$ ). [2]

Kun sarjaresistanssi  $R_s = 0$  ja rinnakkaisresistanssi  $R_{sh} = \infty$ , piiri käyttäytyy kuten ideaalinen aurinkokenno. Tällöin diodi  $D$  kuvaa koko piirin toimintaa. Tämä selittää myös IV-käyrän epälineaarisen käyttäytymisen. Todellisen kennon tehohäviöt ovat minimissään, kun piirin käyttäytyminen lähestyy ideaalisia resistanssin arvoja. Korkea sarjaresistanssin  $R_s$  arvo voi olla seurausta varausten huonosta liikkuvuudesta tai varausten heikosta pääsystä elektrodeille. Alhainen sarjaresistanssin arvo ei vaikuta kennon oikosulkuvirtaan  $I_{sc}$ , mutta laskee kenno avoimen piirin jännitettä  $U_{oc}$  ja täyttökerrointa  $FF$ . Tässä työssä IV-käyrästä ei määritetä resistanssin arvoja, vaan ekvivalenttipiiri ja sen komponentit on esitetty aurinkokennon toimintaa kuvaavana mallina. [2, 1]

### 3 PERYLEENIDI-IMIDI–FULLEREENIDYADI

Peryleenidi-imidit, PDI:t, ovat väriaineita, jotka ovat ainutlaatuisten ominaisuuksiensa ansiosta merkittäviä molekyylejä monissa teknisissä sovelluksissa. Peryleenidi-imidit absorboivat voimakkaasti näkyvän valon aallonpituusalueella, mutta ovat samalla valokemiallisesti pysyviä yhdisteitä. Lisäksi niiden sähkökemiallisia ja optisia ominaisuuksia voidaan hienosäätää molekyylylasolla vastaamaan eri sovellusten tarpeita, mikä on merkittävä etu useimpiin muihin väriaineisiin nähden. Tehokkaimmin tämä voidaan tehdä liittämällä funktionaalisia elektroneja luovuttavia tai vastaanottavia ryhmiä molekyylin ”poukama-alueelle” (1,6,7, tai 12 – asemaan, Kuva 3.1) eli kolmen yhdistyneen bentseenirenkaan muodostamaan syvennykseen molekyyli rungossa. Funktionaalisten ryhmien liittäminen näihin asemiin, imidoasemien lisäksi (molekyylien päissä, Kuva 3.1), parantaa molekyylin liukoisuutta ja laajentaa mahdollisuuksia uudenlaisten monimutkaisten rakenteiden luomiseen. [26]



**Kuva 3.1.** (a)1,7- ja (b)1,6-dipyrrolidinyylisubstitoidut peryleenidi-imidipaikkaisomeerit väreineen.[26]

Asemiin 1,6,7, tai 12 substituoiduista molekyyleistä 1,7-dipyrrolinyyli-PDI (Kuva 3.1 a) on saanut runsaasti huomioita tiedeyhteisöltä, sillä se on erinomainen elektronidonori. Lisäksi sillä on voimakas ja leveä absorptiovyö lähellä infrapunasäteilyn aallonpituusalueella (750–1000 nm), mikä tekee siitä erittäin käyttökelpoisen molekyylin aurinkokennosovelluksiin [27]. 1,6-dipyrrolinyyli-PDI:n optiset ja sähkökemialliset ominaisuudet ovat hieman isomeeriaan heikommiksi. Molemmat isomeerit tunnusomaisine väreineen on esitetty Kuvassa 3.1.[26]

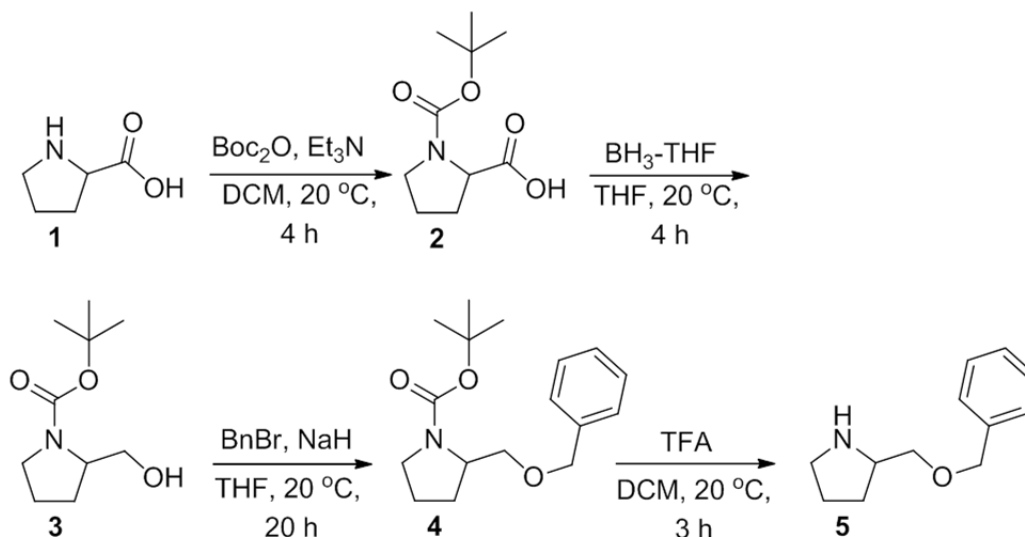


Tässä työssä 1,7- ja 1,6-dipyrrolinyyli-PDI molekyyleihin liitetään kovalenttisesti fullereenimolekyyli. Näin saadaan rakennettua peryleenidi-imidi–fullerenidyadeja, jossa fullereeni toimii elektroniakseptorina. Asemiin 1,6,7, tai 12 liittämällä saadaan PDI ja fullereeni avaruudellisesti lähelle toisiaan, mikä on edellytys nopealle ET reaktiolle. Aiemmin fullereenia on liitetty PDI-molekyylin imidoasemiin, jolloin molekyylit olivat toisistaan avaruudellisesti huomattavasti kauempana [28]. Tässä työssä tutkitaan ja valmistetaan peryleenidi-imidi–fullerenidyadisynthesin päätuotetta, SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia **11**, yksisiltaista (*eng. single-bridged*) peryleenidi-imidi-fullerenidyadia, jossa PDI- ja fullereenimolekyylien välillä on vain kovalenttisesti sitoutunut molekyyliketju ja PDI-molekyyli on siten substituoitu vain hiilestä numero 1 (Kuva 3.1). [26]

Peryleenidi-imidifullerenidyadien synteesin suunnitteli tohtorikoulutettava Rajeev Dubey Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitokselta. Dubey keskittyi omassa tutkimuksessaan synteesin tuottamaan neljään muuhun dyadimolekyyliin: SB-1,6-PDI-C<sub>60</sub>, SB-1,7-PDI-C<sub>60</sub>, DB-1,6-PDI-C<sub>60</sub> ja DB-1,7-PDI-C<sub>60</sub>, joiden prosentuaaliset saannot jäivät huomattavasti päätuotteen, SB-1-PDI-C<sub>60</sub> – dyadin **11**, saantoa alhaisemmiksi. [26]

### 3.1. Peryleenidi-imidi–fullerenidyadin, synteesi

Ennen varsinaisen dyadimolekyylin synteesiä valitaan ja syntetisoidaan sopiva pyrrolidiinjohdannainen, joka paitsi reagoi vaivattomasti dibromo-PDI:n **6**, kanssa ja kestää vaativat reaktio-olosuhteet. Tätä tarkoitusta varten valitaan lähtöaineeksi *L*-proliini **1**, josta syntetisoidaan 2-(bentsylioksimetyyli)-pyrrollidiinia **5** neljällä reaktioaskeleella Kuvan 3.2 mukaisesti.

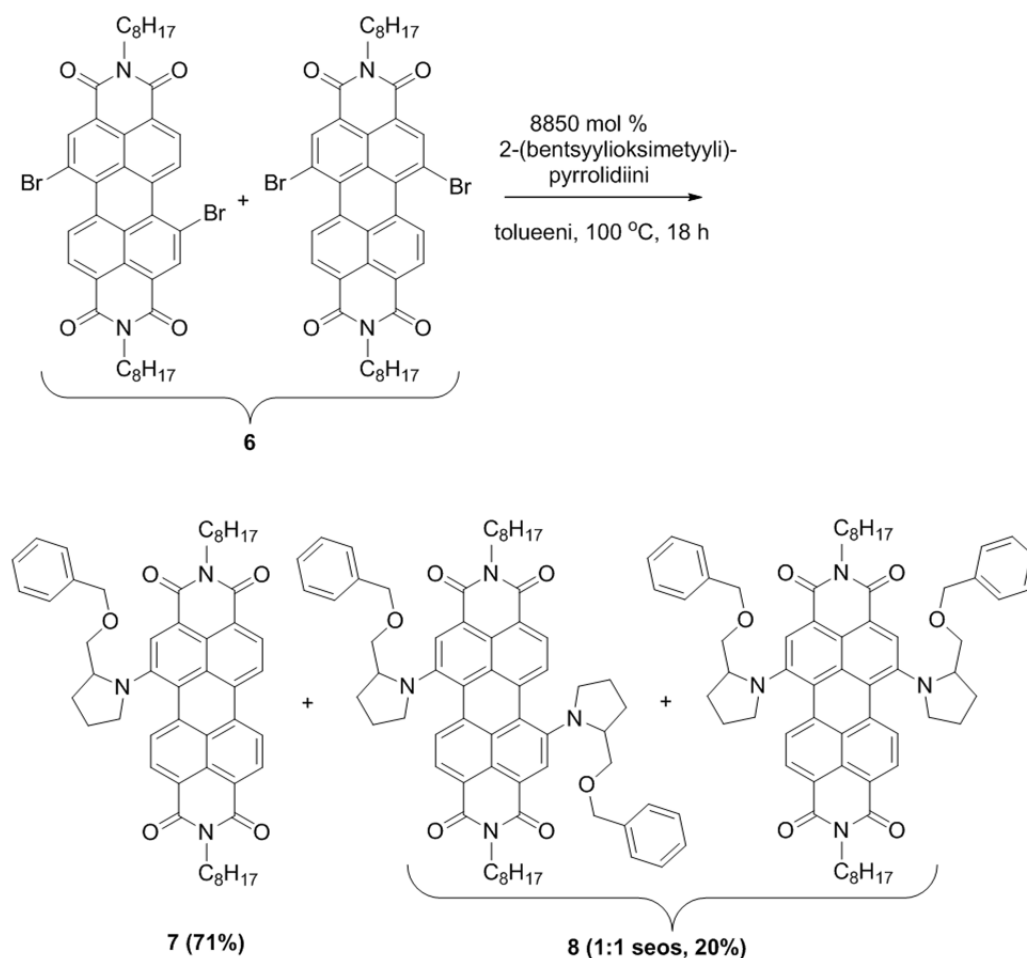


**Kuva 3.2.** 2-(bentsyloksimetyyli)-pyrrollidiinin **5** synteesi *L*-proliinista **1**.

Ensimmäisessä vaiheessa *L*-proliinin **1** aminoryhmä suojataan *tert*-butyylikarbonaatti (*Boc*)-ryhmällä, jolloin muodostuu tuote **2**. Seuraavaksi vapaa karbonyyliryhmä

pelkistetään käyttäen boraanitetrahydrofuraaniliousta,  $\text{BH}_3\text{-THF}$ , jolloin muodostuu 2-(hydroksimetyyli)-*N*-*Boc*-pyrrolidiinia **3**. Kolmannessa askeleessa välituotteen **3** vapaa hydroksyyli ryhmä suojataan reaktiolla bentsyylibromidin kanssa, jolloin saadaan 2-(bentsyloksimetyyli)-*N*-*Boc*-pyrrolidiinia **4**. Lopputuote 2-(bentsylioksimetyyli)-pyrrolidiini **5** saadaan poistamalla *Boc*-ryhmä reaktiolla trifluorihapon, TFA, kanssa. Hydroksyyli ryhmien suojauksessa käytetään bentsyloksiryhmää, sillä se on sekä kestävä että elektronin luovuttaja. Jotta 2-(bentsylioksimetyyli)-pyrrolidiini **5** voi reagoida nukleofiilisesti dibromo-PDI:n **6** kanssa, täytyy sen luovuttaa elektronipari. [29]

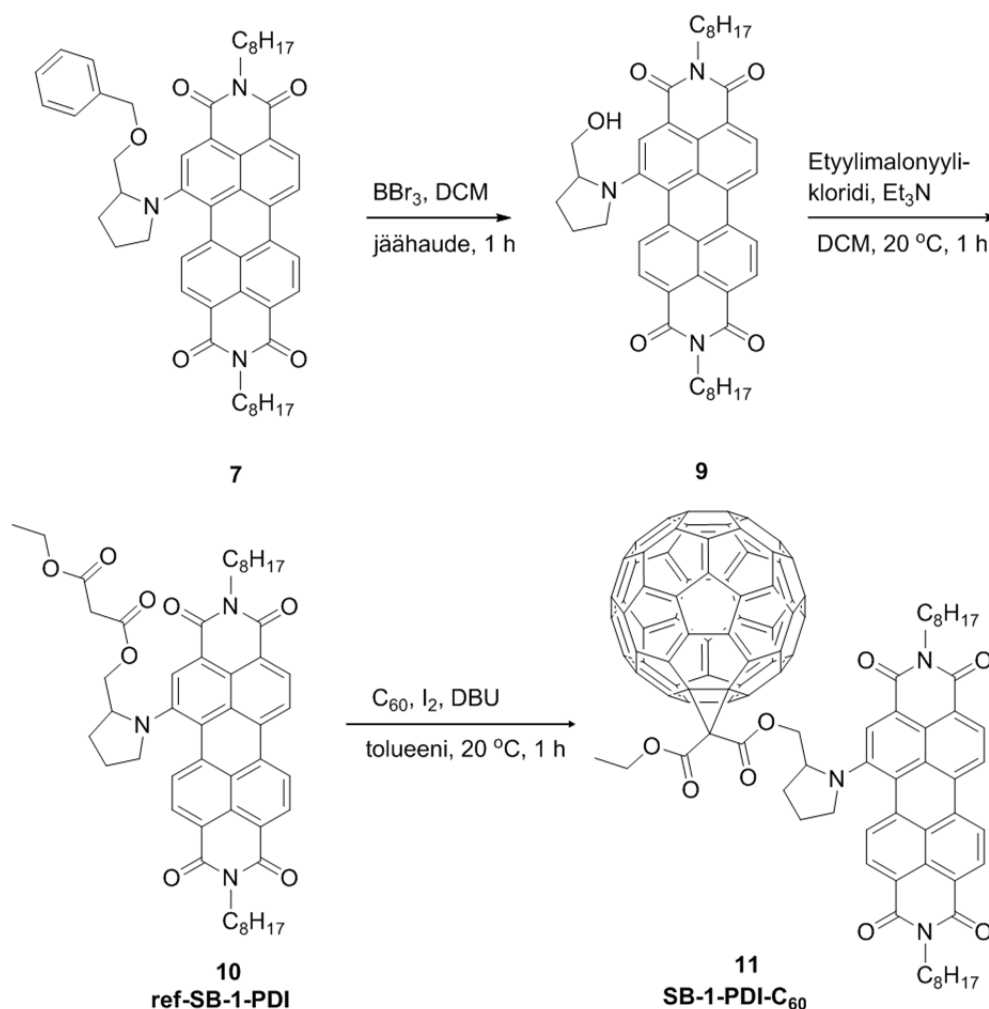
Seuraava reaktiovaihe on 2-(bentsylioksimetyyli)-pyrrolidiinin **5** kiinnittäminen PDI-runkoon korvaamalla dibromo-PDI-molekyylien **6** bromiatomit, jolloin tuotteeksi saadaan *N,N'*-dioktyyli-1-[2-(bentsyloksimetyyli)pyrrolidinyyli]peryleenidi-imidi **7** sekä 1:1 seos *N,N'*-dioktyyli-1,7(6)-bis-[2-(bentsyloksimetyyli)pyrrolidinyyli]peryleenedi-imidejä **8**. Reaktio tehdään 8850 mol-% 2-(bentsyloksimetyyli)pyrrolidiinissä käyttäen liuottimena tolueenia. Reaktion tuotteeksi saadaan 71 % monosubstituoitua, debromattua molekyyliä **7** sekä 20 % bis-substituoitujen molekyylien seosta **8**. Reaktio on esitetty Kuvassa 3.3. Lähtöaine 1,6- ja 1,7 dibromo-PDI-molekyylien paikkaisomeerinen seos **6** syntetisoidaan kirjallisuudesta hyvin tunnetun menetelmän mukaan [30, 31, 32]



**Kuva 3.3.** 2-(bentsylioksimetyyli)-pyrrolidiinisubstituoidut peryleenidi-imidit (**7** ja **8**).

Kuvan 3.3 reaktiossa korkea molaarisen 2-(bentsylioksimetyyli)-pyrrolidiinin **5** läsnä ollessa ensin molempien 1,6- ja 1,7 dibromo-PDI-isomeerien toiset bromiatomit korvautuvat oletettavasti ensin 2-(bentsylioksimetyyli)pyrrolidinyyli-ryhmällä hyvällä saannolla. Päävälituote 1,7-isomeeri debromautuu **6** kuitenkin tehokkaasti, jolloin muodostuu monosubstituoitua 2-(bentsylioksimetyyli)-pyrrolidiiniperyleenidi-imidiä **7** 1,6-isomeerin sijaan. Tästä syystä Kuvan 3.3 reaktiosta saadaan päätuotteena (71 %) molekyyliä **7** ja sivutuotteina arviolta 1:1 seos 1,7- ja 1,6-isomeereja **8**. Päätuote **7** erotettiin isomeeriseoksesta **8** ennen seuraava askelta. [26]

Seuraavassa reaktiovaiheessa välituotteen **7** hydroksyyli ryhmän suojaus puretaan de-*O*-bentsyloimisreaktiolla (Kuva 3.4). Välituote **7** reagoi kuivattuun dikloorimetaaniin liuotetun booritribromidin kanssa tuottaen välituotteen **9**. Tämän jälkeen välituotteen **9** annetaan reagoida etyylimalonyylikloridin kanssa käyttäen katalyyttinä trietyyliamiinia, jotta malonaattiryhmä saadaan liitettyä molekyyliin. Näin saadaan tavoiteltu välituote **10**. Lopputuote SB-1-PDI- $C_{60}$  – dyadi **11** saadaan välituotteesta **10** liittämällä fullereeni malonaattiryhmään kovalenttisesti Bingel-reaktiolla. Edellä kuvatut reaktioaskeleet on esitetty Kuvassa 3.4.



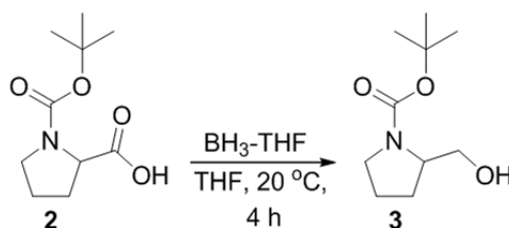
**Kuva 3.4.** SB-1-PDI- $C_{60}$  –dyadin **11** synteesi.

### 3.2. Peryleenidi-imidi–fullereenidyadin synteessin kokeelliset menetelmät

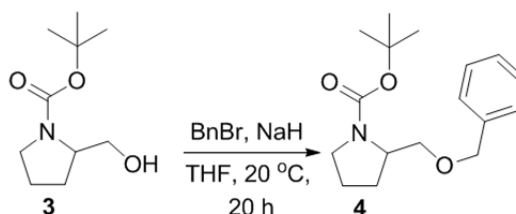
Kaikki synteessissä käytetyt reagenssit on hankittu Sigma–Aldrich -yhtiöltä ja niitä käytettiin sellaisenaan puhdistamatta, ellei toisin mainita. Tetrahydrofuraanin, THF, kuivaukseen käytettiin litiumalumiinihydridia,  $\text{LiAlH}_4$ :a, dikloorimetaanin, DCM, kuivaukseen käytettiin kalsiumhydridia,  $\text{CaH}_2$ :a, tolueenin kuivaukseen käytettiin natriumia. Bentsonitriilin,  $\text{BzCN}$ , tislauksessa kuivausaineena käytettiin fosforipentoksidia,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ja suojakaasuna argonia. Reaktioiden etenemistä seurattiin ohutlevykromatografialla (TLC). TLC-analyysi tehtiin Merckin Silica 60  $\text{F}_{254}$ -päällystetyillä alumiinilevyillä. Reaktiotuotteet puhdistettiin pylväskromatografisin menetelmin. Pylväässä käytettiin silica gel 60 -silikaa (40–63  $\mu\text{m}$ ) tai silica gel 100 -silikaa (63–200  $\mu\text{m}$ ), joiden valmistaja on Merck.

Valmiiden tuotteiden rakenne tunnistettiin protoniydin magneettinenresonanssi-spektrin,  $^1\text{H}$ -NMR-spektrin, avulla. NMR-spektri mitattiin huoneen lämpötilassa Varian Mercury 300 MHz -spektrometrillä ja sen mittauksessa käytettiin liuottimena deuterokloroformia,  $\text{CDCl}_3$ . NMR-spektreistä ilmoitetut kemialliset siirtymät on annettu ppm-asteikolla suhteessa sisäisenä standardina käytettyyn TMS:ään. Tuotteiden puhtautta arvioitiin massaspekttrimittauksella, joka tehtiin Waters LCT Premier XE ESI-TOF benchtop -massaspektrometrillä.

Tämän työn kokeellinen synteessiosuus käsitti molekyylien **3-5** ja **9-11** valmistuksen. Synteessin muut työvaiheet suoritti tohtori Alexander Efimov. Hän myös toimi NMR- ja massaspekttrimittausten operaattorina.

**2-(hydroksimetyyli)-*N*-Boc-pyrrolidiinin valmistus (3):**

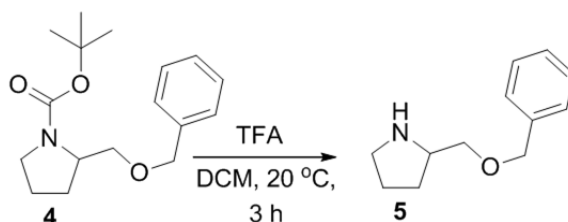
*Tert*-butyylikarbonaatti(*Boc*)-ryhmällä suojattu *L*-proliini **2** (5,73g, 27 mmol) liuotettiin jäähauteessa kuivaan THF:n (54 ml). Reaktioseos jäähdytettiin jäähauteella (30 min). Seos pidettiin hauteessa tunnin ajan, samanaikaisesti lisäten boraanitetrahydrofuraaniliuosta,  $\text{BH}_3\text{-THF}$  (54 ml) seokseen tipoittain. Reaktion etenemistä seurattiin TLC-levyllä ( $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ , 9:1). Kahden tunnin jälkeen reaktio oli edennyt loppuun. Tämän jälkeen reaktioseos laitettiin jälleen jäähauteeseen ja siihen lisättiin suolavettä (25 ml) tipoittain. Jäähaude poistettiin ja reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa neljä tuntia. Seoksen vesifaasi ja orgaaninen faasi erotettiin erotussuppilossa. Vesifaasia uutettiin etyyliasetaatilla (50 ml), jonka jälkeen orgaaniset faasit yhdistettiin ja kuivattiin pyöröhaihduttimessa. Saatu valkoinen sakka liuotettiin 100 ml:aan kloroformia ja kuivattiin natriumsulfaatilla,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tämän jälkeen liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimella tyhjiössä. Tuote (4,62g, 86 %) puhdistettiin pylväskromatografisesti käyttäen silica-60 -silikaa ja eluentina kloroformia.

**2-(bentsyloksimetyyli)-*N*-Boc-pyrrolidiinin valmistus (4):**

2-(hydroksimetyyli)-*N*-Boc-pyrrolidiini **3** (2,40 g, 11.92 mmol) liuotettiin kuivaan THF:ään (20 ml) ja lisättiin natriumhydroksidi suspension (60 %, 0,60 g, 15,00 mmol), jota samalla sekoitettiin mekaanisesti. Liuottimena käytettiin kuivattua THF:a (20 ml). Reaktioseosta sekoitettiin tunti huoneenlämpötilassa. Tämän jälkeen reaktioseokseen lisättiin bentsyylibromidia (2,43 ml, 20,43 mmol) tipoittain ja liuosta sekoitettiin vielä 20 tuntia huoneenlämpötilassa. Reaktioseos kaadettiin suolaveteen (20 ml) ja sitä uutettiin etyyliasetaatilla (4-50 ml). Uuttojen orgaaniset faasit yhdistettiin ja kuivattiin natriumsulfaatilla,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tämän jälkeen liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimella tyhjiössä. Näin saatu öljymäinen jäännös puhdistettiin pylväskromatografisesti käyttäen silica-60 -silikaa. Ensimmäisellä eluentilla (heksaani) poistettiin bentsyylibromidi ja toiselle eluentilla (10:1 heksaani:etyyliasetaatti) kerättiin talteen keltainen, öljymäinen tuote (2,82 g, 80 %).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.27 (m, 5H), 4.52 (s, 2H),

4.11 - 3.81 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.49 - 3.16 (m, 3H), 2.07 - 1.68 (m, 4H), 1.43 (s, 9H). MS (ESI-TOF):  $[M+H]^+$  Laskettu arvo rakenteelle  $C_{17}H_{25}NO_3$ , 292.1913, mittaustulos, 292.1912.

### 2-(bentsylioksimetyyli)-pyrrolidiinin valmistus (5):



2-(hydroksimetyyli)-*N*-Boc-pyrrolidiini **4** (1,35 g, 4,64 mmol) liuotettiin dikloorimetaaniin,  $CH_2Cl_2$ , (6,20 ml), ja siihen lisättiin trifluorihappoa, TFA (1,20 ml). Reaktioseosta sekoitettiin kolme tuntia huoneen lämpötilassa ja reaktion etenemistä seurattiin TLC- levyllä ( $CHCl_3$ -EtOH, 18:1). Kun kaikki lähtöaine oli reagoinut, reaktioseoksesta höyrystettiin TFA ja  $CH_2Cl_2$  alipaineessa. Näin saatu öljymäinen jäännös liuotettiin 30 ml etyyliasetaattia ja sitä pestiin natriumvetykarbonaatin,  $NaHCO_3$ , kylläisellä vesiliuoksella. Orgaaniset faasit yhdistettiin ja kuivattiin natriumsulfaatilla,  $Na_2SO_4$ . Raakatuote puhdistettiin silica-100 –pylväällä kromatografisesti ( $CHCl_3$  ja  $CHCl_3$ -EtOH, 5:1) ja lopputuotteeksi saatiin keltaista viskoosia öljyä (0,56 g, 63 %).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.27 (m, 5H), 6.72 (s, 1H), 4.48 (s, 2H), 3.60 - 3.20 (m, 3H), 3.15 - 2.78 (m, 2H), 1.95 - 1.42 (m, 4H). MS (ESI-TOF):  $[M+H]^+$  Laskettu arvo rakenteelle  $C_{12}H_{17}NO$ , 192.1388, mittaustulos, 192.1395.

### *N,N'*-dioktyyli-1-[2-(bentsyloksimetyyli)pyrrolidinyyli]peryleenidi-imidin (**7**) ja *N,N'*-dioktyyli-1,7(6)-bis-[2-(bentsyloksimetyyli)-pyrrolidinyyli]-peryleenidi-imidien (**8**) valmistus

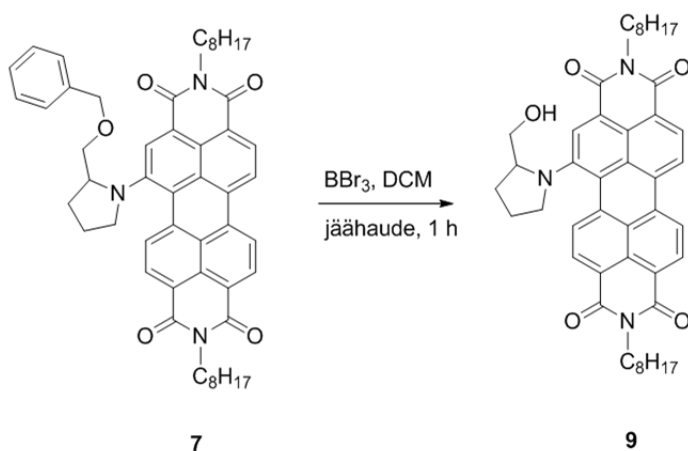
Reaktio on esitetty kokonaisuudessaan Kuvassa 3.3. Paikkaisomeerien *N,N'*-dioktyyli-1,7- ja 1,6-dibromoperyleenidi-imidien **6** (100 mg, 0,13 mmol) seos liuotettiin kuivattuun tolueeniin (5 ml) suljetussa astiassa. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 2-(bentsyloksimetyyli)-pyrrolidiini **5** (2,20 g, 11,51 mmol). Reaktioseosta puhdistettiin argonilla 10 minuuttia ja tämän jälkeen sitä sekoitettiin mekaanisesti 18 tuntia lämpötilassa 100 °C. Reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja kaadettiin veteen, jonka jälkeen sitä uutettiin dikloorimetaanilla  $CH_2Cl_2$  (2·50 ml). Orgaaninen faasi kuivattiin natriumsulfaatilla  $Na_2SO_4$  ja liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimessa. Vihreä jäännös puhdistettiin pylväs kromatografialla (Silica-60,  $CH_2Cl_2$ ) ja *N,N'*-dioktyyli-1-[2-(bentsyloksimetyyli)-pyrrolidinyyli]-peryleenidi-imidi **7** sekä *N,N'*-dioktyyli-1,7(6)-bis-[2-(bentsyloksi-metyyli)-pyrrolidinyyli]-peryleenidi-imidi **8** erotettiin toisistaan.

Päätuote **7** (73,5 mg, 71 %) oli tumman vihreä, kiinteä aine ja sivutuote **8** (25,5 mg, 20 %) sinivihreä, kiinteä aine.

***N,N'*-dioktyyli-1-[2-(bentsyloksimetyyli)pyrrolidinyyli]-peryleenidi-imidi (7)**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.65 (s, 1H), 8.54 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 8.47 - 8.28 (m, 4H), 7.90 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 7.38 (m, 5H), 4.67 (m, 3H), 4.20 (m, 4H), 4.05 (m, 1H), 3.82 (m, 1H), 3.60 (m, 1H), 2.38 - 2.12 (m, 2H), 2.01 (m, 2H), 1.91 - 1.67 (m, 5H), 1.44 - 1.23 (m, 20H), 0.87 (m, 6H). MS (ESI-TOF):  $[\text{M}]^+$  Laskettu arvo rakenteelle  $\text{C}_{52}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_5$ , 803.4298, mittaustulos, 803.4354.

***N,N'*-dioktyyli-1-[2-(hydroksimetyyli)pyrrolidinyyli]-peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksi-di-imidin valmistus (9)**

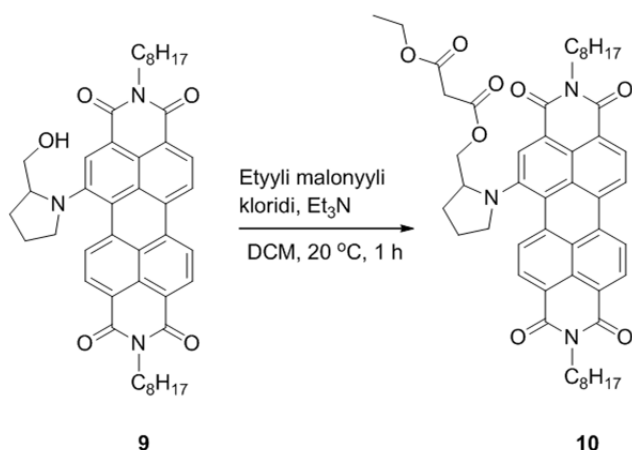


*N,N'*-dioktyyli-1- [2-(bentsyloksimetyyli)pyrrolidinyyli]peryleenidi-imidi **7** (207,0 mg, 0,26 mmol) liuotettiin kuivattuun dikloorimetaaniin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml). Liuosta jäähdytettiin jäähauteella kuivausputkella eristettynä puolen tunnin ajan. Tämän jälkeen booridibromidia,  $\text{BBr}_3$  (1 M liuos, luottimena  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0,93 ml) lisättiin reaktioseokseen kolmena 310  $\mu\text{l}$  annoksena 20 minuutin välein. Reaktion edistymistä seurattiin TLC-levyllä ( $\text{CHCl}_3$ ). Kun reaktio oli edennyt loppuun, seokseen lisättiin metanolia (4-5ml). Metanolin lisäyksen ajan reaktioseosta sekoitettiin mekaanisesti jäähauteessa. Orgaanista faasia pestiin vedellä erotussuppilossa (3·100 ml), jonka jälkeen liuotin haihdutettiin pyöröhaihduttimessa. Saatua tumman vihreä, kiinteä tuote puhdistettiin pylväskromatografisesti (Silica-60,  $\text{CHCl}_3$ ). Pääfraktiot yhdistettiin ja puhdistettiin uudelleen nopeammalla pylväällä (75 ml silica-60,  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ , 18:1). Päätuote reaktiosta oli tumman vihreä, kiinteä aine **9** (127,5 mg, 70 %).

***N,N'*-dioktyyli-1- [2-(hydroksimetyyli)pyrrolidinyyli]peryleenidi-imidi (9):**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.53 (s, 1H), 8,48 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 8.44 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 8.27 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 8.16 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 8.07 (d,  $J$  = 8.2, 1H), 7.63 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 4.48 (br. s 1H), 4.23 (m, 3H), 4.14 (m, 2H), 3.96 (m, 1H), 3.52 (m, 1H), 2.74 (m, 1H), 2.32 - 1.90 (m, 4H), 1.88-1.62 (m, 5H), 1.5 - 1.2 (m, 19 H), 0.87 (m,

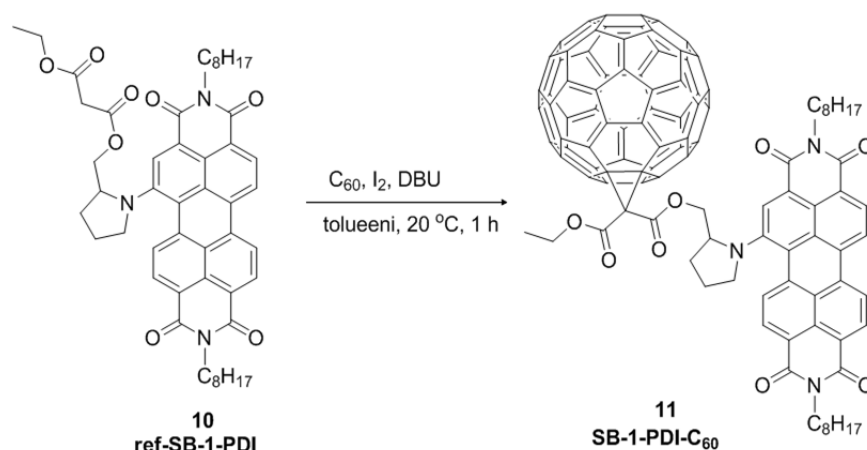
6H). NMR-spektri on nähtävillä liitteessä 1. MS (ESI-TOF):  $[M]^+$  Laskettu rakenteelle  $C_{45}H_{51}N_3O_5$ , 713.3829, mittaustulos, 713.3606.

***N,N'*-dioktyyli-1-[2-(etoksimalonaattioksimetyyli)pyrrolidinyyli]-peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksi-di-imidin valmistus (10):**



*N,N'*-dioktyyli-1-[2-(hydroksimetyyli)pyrrolidinyyli]peryleeni-imidi **9** (40,2 mg, 0,056 mmol) liuotettiin tislattuun  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :iin (20 ml) ja liuosta jäähdytettiin jäähähteessä puolen tunnin ajan. Tämän jälkeen, liuokseen lisättiin trietyyliamiinia,  $\text{Et}_3\text{N}$  (15,6  $\mu\text{l}$ ) ja etyylimalonyylikloridia (14,4  $\mu\text{l}$ ). Reaktioseosta sekoitettiin mekaanisesti huoneenlämpötilassa 4 tuntia, jonka jälkeen liuotin poistettiin haihduttamalla pyöröhaihduksessa. Reaktio toistettiin. Reaktiotuotteet yhdistettiin ja puhdistettiin pylväskromatografisesti (Silica-60,  $\text{CHCl}_3$ ). Reaktiotuote oli tumman vihreä, kiinteä aine (88,3 mg, 95 %).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.69 (s, 2H), 8.63 (d,  $J$  = 8.2, 1H), 8.51 - 8.44 (m, 3H), 8.11 (d,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 4.62 (m, 3H), 4.21 (m, 6H), 4.06 - 3.65 (m, 3H), 3.49 (s, 2H), 2.38 (m, 1H), 2.04 (m, 3H), 1.75 (m, 5H), 1.5 - 1.18 (m, 2H), 0.87 (m, 6H). NMR-spektri on nähtävillä liitteessä 2. MS (ESI-TOF):  $[M]^+$  Laskettu rakenteelle  $C_{50}H_{57}N_3O_8$ , 827.4146, mittaustulos, 827.4167.

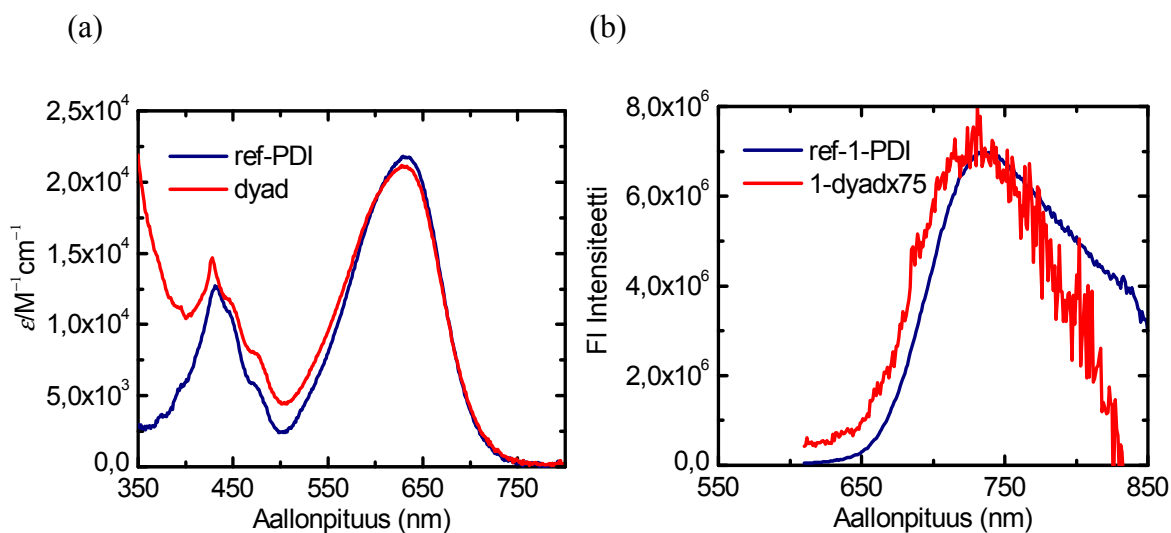


**SB-1-PDI-C<sub>60</sub> -dyadin valmistus (11):**

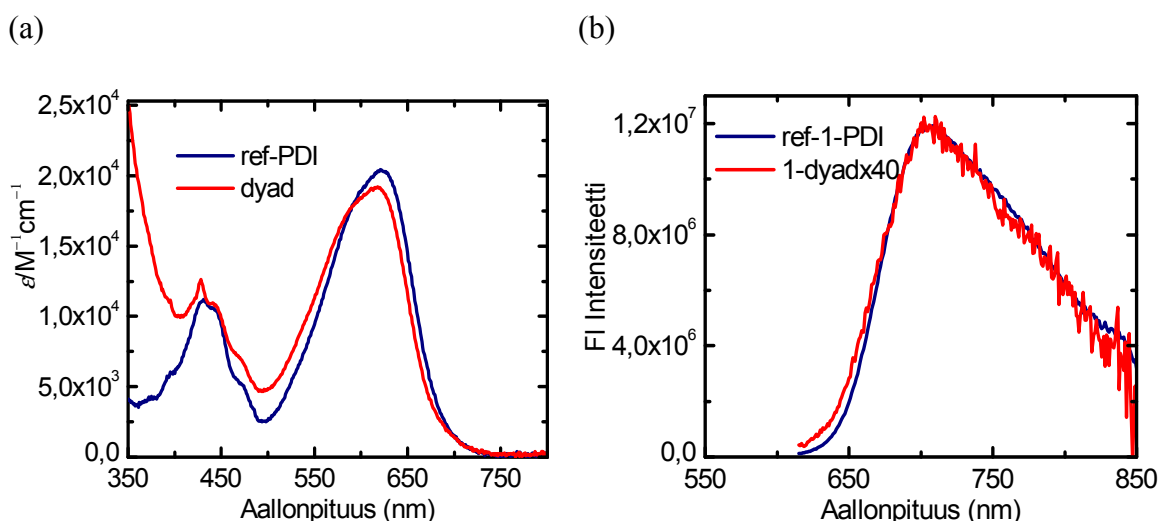
Fullereeni, C<sub>60</sub> (26,5 mg, 36,2 μmol) liuotettiin tolueeniin (100 ml) ja liuosta sekoitettiin kunnes kaikki fullereeni oli liuennut ja liuoksen väri muuttunut violetiksi. Suojakaasuna käytettiin argonia. Liuokseen lisättiin jodia, I<sub>2</sub> (6,3 mg, 24,2 μmol), jolloin liuoksen väri muuttui punertavan violetiksi. Tämän jälkeen lisättiin N,N'-dioktyyli-1-[2-(etoksimalonaattioksimetyyli)pyrrolidinyyli]-peryleenidi-imidiä **10** (19,7 mg, 24,2 μmol). Reaktioseosta sekoitettiin 15 minuuttia huoneenlämmössä käyttäen suojakaasuna argonia. Tämän jälkeen seokseen lisättiin, 2,3,4,6,7,8,9,10-oktahydropyrimido[1,2-a]atsepiiniä, DBU (11,0 μl). Reaktioseosta sekoitettiin vielä 45 minuuttia huoneen lämpötilassa, jonka jälkeen tolueeni haihdutettiin pyöröhaihduttimessa. Reaktio toistettiin vielä kaksi kertaa. Reaktiotuotteet yhdistettiin puhdistettiin yhdessä saannon parantamiseksi pylväs kromatografialla (silica-60, CHCl<sub>3</sub>). Reaktiotuote, SB-1-PDI-C<sub>60</sub> **11** oli kiinteä, tumman vihreä aine (37,9 mg, 28 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 9.07 (s, 1H), 8.71(d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.63(d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.43 (m, 3H), 8.29 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.11(m, 1H), 4.90 (m, 1H), 4.70 (m, 3H), 4.17 (m, 6H) 3.81 (m, 2H), 2.54 (m, 1H), 2.27 - 1.66 (m, 11H), 1.48-1.14 (m, 19H), 0.87 (m, 6H). NMR-spektri on nähtävillä liitteessä 3. MS (ESI-TOF): [M]<sup>+</sup> Laskettu rakenteelle C<sub>110</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 1546.4022, mittaustulos, 1546.4093.

### 3.3. Peryleenidi-imidi–fullereenidyadin, SB-1-PDI-C<sub>60</sub>, absorptio- ja emissiospektrit

Peryleenidi-imidi–fullereenidyadista, SB-1-PDI-C<sub>60</sub> **11**, mitattiin absorptio- ja emissiospektrit sekä poolisessa bentsonitriilissä (Kuva 3.5 a ja b) että poolittomassa tolueenissa (Kuva 3.6 a ja b). Absorptiospektri mitattiin Shimadzu UV-2501PC spektrofotometrillä ja emissiospektri Fluorolog-3 (SPEX Inc.) fluorimeterillä. Spektrikuviissa ref-PDI tarkoittaa vertailunäytteenä käytettyä yhdistettä **10** ja dyad SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia **11**.



**Kuva 3.5.** SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin **11** ja referenssi-PDI:n **10** (a) absorptio- ja (b) normitetut emissiospektrit bentsonitriilissä.

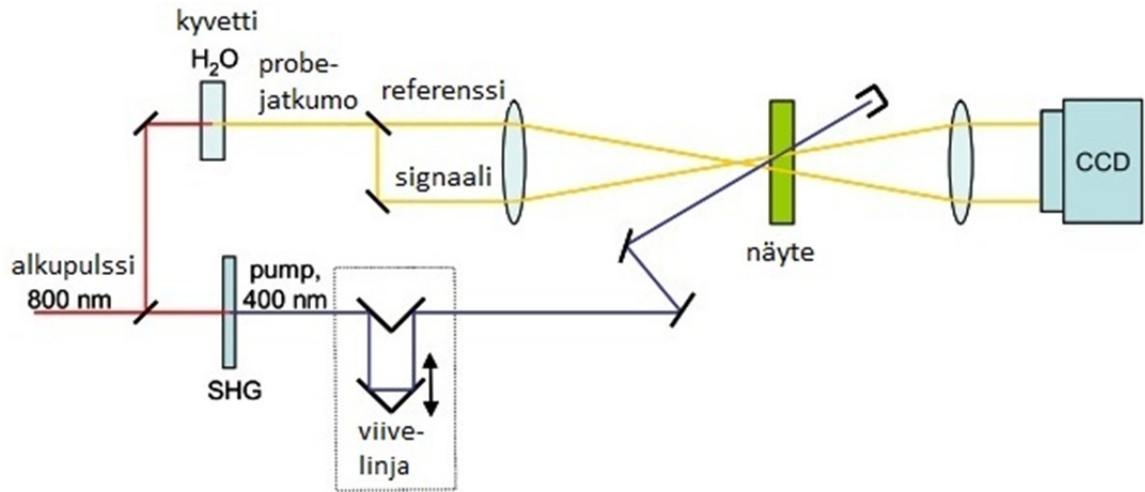


**Kuva 3.6.** SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin **11** ja referenssi-PDI:n **10** (a) absorptio- ja (b) emissiospektrit tolueenissa.

Poolisessa bentsonitriilissä mitatusta emissiospektristä (Kuva 3.5 b) havaitaan selvästi emission sammuminen aallonpituusalueella n. 650–850 nm, sillä dyadin emissiospektri on piirretty 75-kertaisena. Myös poolittomassa tolueenissa mitatusta emissiospektristä (Kuva 3.6 b) havaitaan emission sammuminen samaisella aallonpituusalueella, sillä dyadin emissiospektri on piirretty kuvassa 40-kertaisena. Ilmiö näkyy kuitenkin poolittomassa liuottimessa huomattavasti heikommin kuin poolisessa liuottimessa. Emission sammuminen poolisessa liuottamisessa viittaa molekyyllissä mahdollisesti tapahtuvaan elektronin tai energian siirtoon PDI- ja fullereeni-molekyylin välillä. Tätä tutkitaan tässä työssä aikaerotteisella absorptio spektroskopiolla.

### **3.4. Peryleenidi-imidi–fullereenidyadin, SB-1-PDI-C<sub>60</sub>, aikaerotteinen spektroskopinen mittauss pump-probe-menetelmällä**

Aikaerotteiset absorption muutosmittaukset suoritettiin pump-probe-mittaussmenetelmällä käyttäen Kuvassa 3.7 esitettyä laitteistoa. Laitteiston virityspulssina käytetään titanium:safiiri -laserin (ei näy kuvassa) generoimia 100 fs:n valopulsseja aallonpituudella 800 nm. Laserin alkupulssi jaetaan kahteen osaan puoliläpäisevällä peilillä. Ensimmäinen osasäde kulkee toisen harmonisen värähtelijän (SHG, *eng. second harmonic oscillator*) -kiteen läpi, jolloin muodostuu viritys- eli pump-pulsseja, joiden aallonpituus on 400 nm. Toinen osasäde kulkee vesikyvetin läpi, jolloin muodostuu valkoisen valon koetinjakumo eli probe-jakumo. Tämän avulla voidaan havaita absorbanssin muutos laajalla alueella spektrissä. Koetinsäde jakautuu edelleen kahdeksi: signaali- ja referenssisäteeksi, jotka molemmat kohdistetaan tutkittavaan näytteeseen (eri pisteisiin). Virityssäde ohjataan viivelinjaan, jossa liikkuvan peilin avulla saadaan muutettua sen kulkemaa optista matkaa suhteessa koetinsäteen optiseen matkaan. Lisäksi viivelinjassa saadaan virityspulssi kohdistettua niin, että se osuu samaan kohtaan näytteessä kuin koetinsäteen signaalipulssi. Virityspulssi saapuu tutkittavaan näytteeseen ennen signaalipulssia ajanhetkellä, joka riippuu viivelinjan liikkuvan pelin paikasta. Liikuttamalla peliä läpi koko viivelinjan mittauksen aikana, eli muuttamalla viritys- ja koetinpulssin välistä aikaviivettä, havaitaan muutokset näytteen absorptiossa lähtien viritystä edeltävästä hetkestä. Koska viivelinjan pituus on laitteistokohtainen ja rajallinen, on 1,2 ns pump-probe-menetelmällä tutkittavan aikaskaalan yläraja. [33, 15, 34]



**Kuva 3.7.** Periaatekuva pump-probe-mittauslaitteistosta [15]

Virityspulssi virittää näytteessä olevan molekyylin, kun taas signaalipulssin toimii seurantapulsseina. Toisin sanoen signaalipulssi kohdistetaan viritettyyn osaan näytettä ja sillä saadaan tietoa virityksen aiheuttamista absorptio muutoksista näytteessä ajan funktiona. Tämä taas tehdään vertaamalla signaalipulssin viritystä edeltävää intensiteettiä virityksen jälkeiseen intensiteettiin. Virityspulssi voi aiheuttaa muutoksia näytteen energia- ja varausjakaumassa ja sen seurauksena näytteen absorptanssi lisääntyy tai vähenee. Mikäli absorptio muutos on sovituksessa positiivinen, on kyseessä viritystilän absorptio. Aikaerotteinen absorptio palautumismittaus antaa siis suoraan tietoa valoaktivoitujen reaktioiden etenemisestä ja aikavakioista näytteessä. [33, 15, 34]

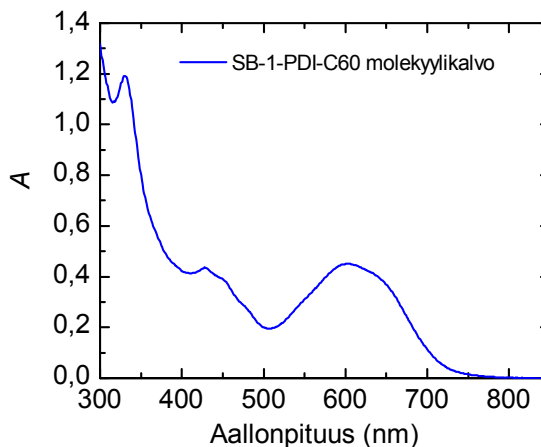
Mittauksesta saatu raaka-aineisto koostuu näytteen muutosspektreistä eri viiveajoilla. Näistä tiedoista voidaan piirtää hetkellisen absorptio muutosspektrit viritysaallonpituuden funktiona. Data-analyysissä absorptio palautumisspektrit sovitetaan eksponenttifunktioiden summaksi [15]:

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum a_i(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3.1)$$

Missä  $a_i$  komponenttien amplitudi ja  $\tau_i$  komponenttien elinaika. Sovitukseen tarvittavien eksponenttifunktioiden lukumäärä arvioidaan varianssin avulla. Sovituksen katsotaan kuvaavan mittausdataa paremmin eksponenttifunktion lisäyksen jälkeen, mikäli varianssin arvo pienenee yli 10 %. Esimerkiksi jos kaksi-eksponentiaalisen sovituksen varianssi on yli 10 % pienempi kuin yksi eksponentiaalisen sovituksen varianssi, katsotaan kaksi-eksponentiaalisen sovituksen kuvaavan tuloksia paremmin. Jos edelleen kolme-eksponentiaalisen sovituksen varianssi ei ole 10 % kaksi-eksponentiaalisen sovituksen varianssia pienempi, on kaksi-eksponentiaalinen sovitus kyseiselle mittausdatalle riittävä. [15]

### 3.4.1. Pump-probe-näytteiden valmistus

Pump-probe-mittausta varten SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadista **11** valmistettiin kiinteä molekyylikalvo lasisubstraatille. Molekyylikalvosta mitattu absorptiospektri on esitetty Kuvassa 3.8.

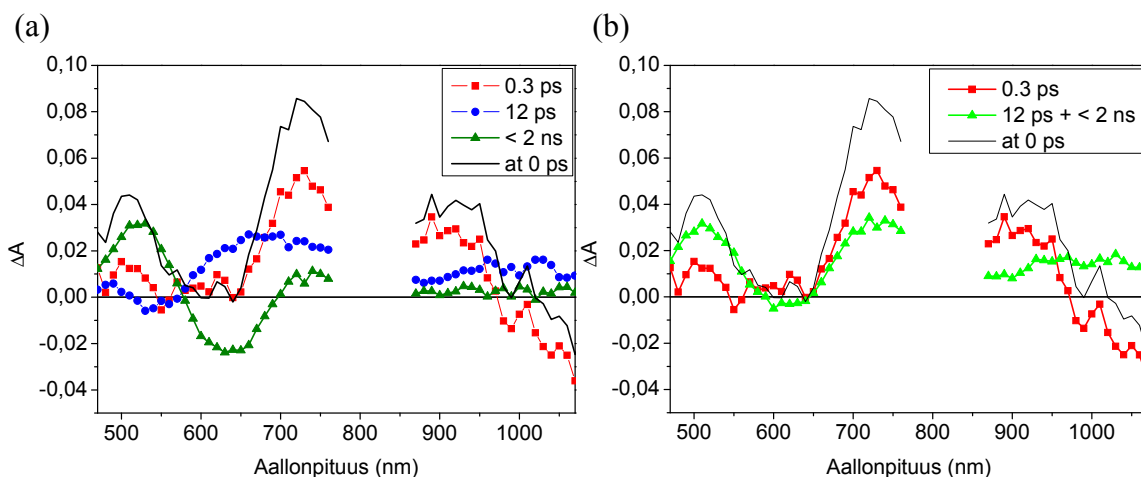


**Kuva 3.8.** Pump-probe-mittausta varten valmistetun kiinteän SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadimolekyylikalvon absorptiospektri.

Kalvoa varten valmistettiin aluksi liuos SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadista kokonaiskonsentraatiolla  $c = 40$  g/mol. Liuottimena käytettiin kloroformia. Liuosta sekoitettiin mekaanisesti 50 °C:ssa nopeudella 500 rpm kahden tunnin ajan ennen näytteen valmistusta. Näyte valmistettiin pipetoimalla 185  $\mu$ l liuosta lasisubstraatin päälle, jonka jälkeen substraattia pyöritettiin nopeudella 1000 rpm kahden minuutin ajan. Kalvon valmistukseen käytetty spinnipäällystysmenetelmä kuvataan tarkemmin luvussa 4. Molekyylikalvoa kuumennettiin välittömästi liuoksen levityksen jälkeen 10 minuutin ajan tyhjiölämmittimessä lämpötilassa 110°C. Valmiista molekyylikalvosta mitattiin absorptiospektri Shimadzu UV-2501PC spektrofotometrillä.

### 3.4.2. Pump-probe-mittaustulokset

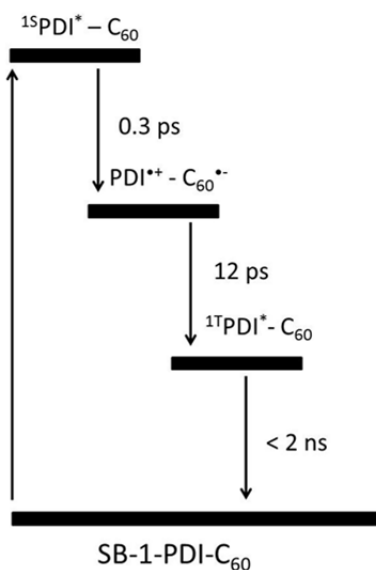
SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadista **11** valmistetusta kiinteästä molekyylikalvosta mitattiin pump-probe-menetelmällä absorptio muutosspektrit pikosekuntiaikaskaalalla molekyyliissä tapahtuvien valoaktivoitujen reaktioiden selvittämiseksi. Spektrit mitattiin aallonpituusalueilla 470–760 nm ja 870–1080 nm. Viritysaallonpituutena käytettiin 420 nm:a. Mittaustulosten kolme-eksponentiaalisena sovituksena saadut absorptio muutosspektrit on esitetty kuvissa 3.9 a ja b.



**Kuva 3.9.** SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin **11** absorptio muutosspektrit pikosekuntiaikaskaalassa mitattuna kiinteästä molekyylikalvosta ja esitettynä (a) kolme-eksponentiaalisella sovituksella ja (b) kolme-eksponentiaalisella sovituksella siten, että nopeuksien 12 ps ja < 2 ns spektrit on laskettu yhteen. Sovituksen varianssi = 0.00315

Kuvan 3.9 spektreissä mustat käyrät (at 0 ps) ovat kaikkien sovituskäyrien sumia ja kuvaavat muutosspektrin muotoa heti virityksen jälkeen ( $\tau = 0$  ps). Verrattaessa tämän spektrin muotoa näytteen absorptiospektriin (Kuva 3.8), havaitaan näytteen perustilan absorptiomaksimin (n. 620 nm) kohdalla negatiivinen absorptiomuutos sekä sen ympärillä aallonpituuksilla n. 500–550 nm ja 650–760 nm positiiviset absorptiomuutokset. Käytetty viritys aallonpituus 420 nm virittää PDI-molekyylin toiselle singlettitilalle  $S_2$ , mistä se siirtyy  $S_1$ :lle hyvin nopeasti, eikä tilaa voida käytetyllä laitteistolla havaita. Lyhytikäisin komponentti ( $\tau = 0.3$  ps) viittaa PDI-molekyylin ensimmäisen virittyneen singlettitilan ( $S_1$ ) relaksaatioon varauksensiirtotilalle ( $PDI^{++} - C_{60}^{\bullet-}$ ). Varauksensiirtotila PDI- ja fullereenimolekyylien välillä havaitaan erityisesti Kuvasta 3.9 b, jossa toiseksi nopeimman (12 ps) ja pitkäikäisimmän tilan (< 2 ns) muutosspektrit on laskettu yhteen, jolloin saadaan keskimmäisen tilan muutosspektri. Kuvan 3.9 b spektristä nähdään selvästi positiivinen absorptiomuutos aallonpituuksilla 500–600 nm ja 700–800 nm, jotka ovat PDI-kationille tunnusomaisia, sekä negatiivinen absorptio muutos perustilan absorptiomaksimin (n. 620 nm) kohdalla [27, 36]. Lisäksi havaitaan bis-substituoidun fullereenianionin absorptio alueella 900–1100 nm, joka liittyy osittain PDI-kationin

kanssa 900 nm:a pidemmillä aallonpituuksilla [27, 36]. Toiseksi lyhytikäisin komponentti ( $\tau = 12$  ps) viittaa siten varauksensiirtotilan  $\text{PDI}^{*+} - \text{C}_{60}^{*-}$  elinaikaan. Pitkäikäisin komponentti ( $\tau = < 2$  ns) viittaa PDI-molekyylin triplettitilaan, jolle ominaiset absorptiomaksimit näkyvät muutosspektrissä n. 500 nm ja 850 nm kohdilla [37, 35]. PDI-molekyylin triplettitilan elinikä on luokkaa 1–50 ns [26]. Koska pump-probe-menetelmällä tutkittava aikaskaala ulottuu 1,2 ns asti, ei triplettitilan elinaikaa pystytty tarkasti määrittämään mittauksesta [33]. Kuvassa 3.10 on esitetty valokemiallisen reaktion eteneminen. [26]



**Kuva 3.10.** Valokemiallisen reaktion eteneminen SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadissa.

## 4 KOKEELLINEN AURINKOKENNOTUTKIMUS

Diplomityön tavoite oli tutkia SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin vaikutusta orgaanisen aurinkokennon hyötysuhteeseen. Pääosa diplomityön kokeellisesta tutkimuksesta tehtiin systemaattisten aurinkokennokokeiden muodossa, joissa SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadia seostettiin johdepolymeerin (P3HT) ja fullereenijohdannaisen (PCBM) orgaaniseen, valoaktiiviseen seoskerrokseen.

Diplomityön kokeellinen aurinkokennotutkimus suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitoksella kemian laboratoriossa. Diplomityö on osa supramolekulaarisen valokemian tutkimusryhmän tekemää perustutkimusta, joka tähtää aurinkokennosovelluksiin.

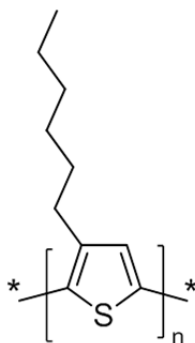
### 4.1. Aurinkokennoissa käytetyt yhdisteet

Kaikki aurinkokennojen valmistuksessa käytetyt yhdisteet ja liuottimet on hankittu Sigma–Aldrich -yhtiöltä, ellei toisin mainita. Liuottimia käytettiin ilman puhdistusta, ellei toisin mainita.

#### 4.1.1. Poly(3-heksyylitiofeeni-2,5-diiyli), P3HT

Polytiofeenit ovat yleisimmin käytettyjä johtavia polymeerejä orgaanisissa aurinkokennoissa. Johtavien polymeerien rakenteessa on usein yksittäisiä typpi- tai rikkiatomeja, vety- ja hiiliatomien lisäksi. Polytiofeenien sähköjohtavuusominaisuudet johtuvat delokalisoituneesta  $\pi$ -elektronikonjugaatiosta polymeerirungossa. [3, 23]

Poly(3-heksyylitiofeeni-2,5-diiyli), P3HT, on laajasti tutkittu ja käytetty donorimolekyyli, jolla on erinomaiset varausten kuljetusominaisuudet. P3HT-molekyylin rakenne on esitetty Kuvassa 4.1. P3HT:n kaistarako on  $E_g = 2,1$  eV, joten se absorboi voimakkaasti aallonpituusalueella 400–650 nm [38]. Auringon suurin säteilyenergia taas sijoittuu aallonpituusalueelle 650–700 nm. [3, 39, 23]



**Kuva 4.1.** Poly(3-heksyylitiofeeni-2,5-diiyli):n rakenne. [39]



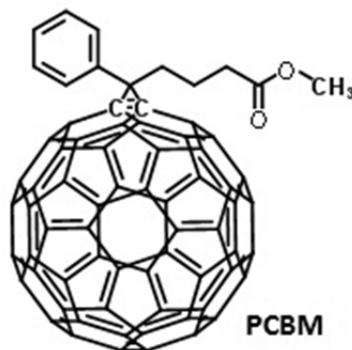
Tässä diplomityössä käytettiin regioregulaarista P3HT:ta donorina aurinkokennon orgaanisessa kerroksessa. Regioregulaaristen polymeerien toistuvat yksiköt ovat monomeerin saman isomeerin johdannaisia. P3HT tilattiin yhtiöltä Rieke Metals Inc. (4002-E).

#### 4.1.2. Fenyyl-C<sub>61</sub>-butaanihaponmetyyliesteri, PC<sub>60</sub>BM

Fullereenit ovat hiiliyhdisteiden luokka, joissa hiiliatomien määrä vaihtelee yleensä välillä 20–100. Tunnetuin ja samalla pienin vakaa fullereeni on C<sub>60</sub>, jossa on 60 hiiliatomia. C<sub>60</sub> on symmetrinen molekyyli, joka muodostuu 12 säännöllisestä viisikulmiosta ja 20 säännöllisestä kuusikulmiosta, samalla tavalla kuin perinteisesti valmistettu jalkapallo. C<sub>60</sub>-molekyylin hiiliatomit ovat sp<sup>2</sup>-hybridisoituneita, joten molekyylissä on 60 delokalisoitunutta  $\pi$ -elektronia. [6, 3, 1, 23]

C<sub>60</sub>-molekyyli pystyy vastaan ottamaan kuusi elektronia ja on siten hyvä akseptori. Fullereeni-C<sub>60</sub> absorboi voimakkaasti UV-alueella eli 300 nm:a lyhyemmällä aallonpituuksilla. Näkyvän valon aallonpituusalueella esiintyy vain heikkoa absorptiota alueella noin 300–400 nm. [6, 3, 1, 23]

Fenyyl-C<sub>61</sub>-butaanihaponmetyyliesteri, PCBM, on laajalti käytetty ja erinomainen akseptorimolekyyli orgaanisissa aurinkokennoissa. Sen kaistarako on  $E_g = 2,3$  eV, joten sen absorptio vastaa fullereenin absorptiota [38]. PCBM:n rakenne on esitetty Kuvassa 4.3. [3, 23]



**Kuva 4.3.** Fenyyl-C<sub>61</sub>-butaanihaponmetyyliesterin rakenne. [40]

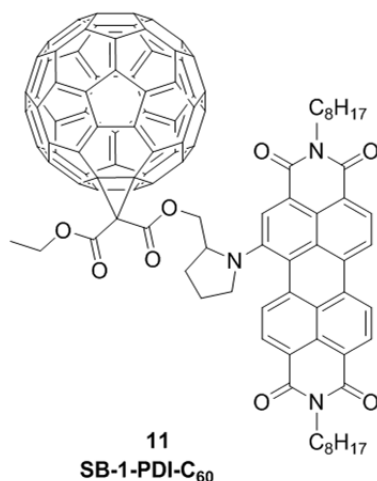
Tässä diplomityössä PCBM-molekyyliä käytettiin akseptorina aurinkokennon orgaanisessa kerroksessa. Diplomityössä käytetty PCBM:n valmisti Nano-C-yhtiö.

#### 4.1.3. Peryleenidi-imidi–fullereenidyadi: SB-1-PDI-C<sub>60</sub>

Peryleenidi-imidi–fullereeni-dyadi, SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi, on kovalenttisesti molekyyliketjulla toisiinsa sidotun PDI- ja fullereenimolekyylien muodostama donori-akseptoripari, jonka rakenne on esitetty Kuvassa 4.4.

Kuten SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin absorption liuosmittauskuvista 3.5 a ja b voidaan havaita, on SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin absorptio voimakasta aallonpituusalueilla noin 350–450 nm

(singlettitilan  $S_1$  absorptiovyö) ja 550–650 nm (singlettitilan  $S_2$  absorptiovyö). Kiinteän molekyylikalvon tapauksessa (Kuva 3.8) taas SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin absorptio on voimakkainta fullereenimolekyyliille tyypillisellä aallonpituusalueella (noin 300 nm). PDI:lle tyypillinen hieman fullereenia heikompi absorptiovyö havaitaan kiinteän kalvon tapauksessa aallonpituus alueella 500–700 nm.

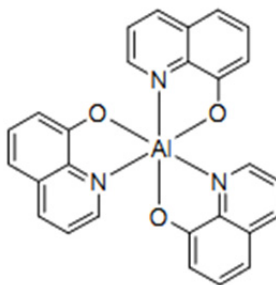


**Kuva 4.4.** SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin rakenne.

SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadi syntetisoitiin ja puhdistettiin osana diplomityötä (Luku 3). SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin kaistarako on  $E_g = 1,6$  eV. Kaistaraon määritti differentiaalisella pulssivoltametrialalla (eng. *Differential Pulse voltammetry*) tohtorikoulutettava Rajeev Dybey Tampereen teknilliseltä yliopistolta.

#### 4.1.4. Tris-(8-hydroksi-kinoliini)alumiini, Alq<sub>3</sub>

Tris-(8-hydroksi-kinoliini)alumiini, Alq<sub>3</sub>, on kompleksiyhdiste, jossa kolme 8-hydroksi-kinoliini-ligandia on liittynyt koordinaattisidoksella keskusatomina toimivaan alumiiniin. Alq<sub>3</sub>-molekyylin kaistarako on  $E_g = 3,1$  eV [41]. Alq<sub>3</sub>:n voimakkain absorptiovyö sijoittuu aallonpituusalueelle noin 350–470 nm. Alq<sub>3</sub>:n rakenne on esitetty Kuvassa 4.4. [42]



**Kuva 4.4.** tris-(8-hydroksi-kinoliini) alumiinin (Alq<sub>3</sub>) rakenne. [3]

Työssä metallianodin ja orgaanisen kerroksen välisenä anodipuskurikerroksena käytettiin Alq<sub>3</sub>:a. Alq<sub>3</sub>-kerros, jolla on korkea työfunktio, tehostaa sekä aukkojen

keräystä anodilla että suojaa orgaanista kerrosta metallin tunkeutumiselta kerrokseen sen höyrystyksen aikana. Lisäksi se estää hapen ja kosteuden pääsyä kennorakenteeseen ja lisää siten sekä aurinkokennon käyttöikää että stabiilisuutta [43]. [7, 3, 23, 42]

Puskurikerroksen paksuudella, joka on tyypillisesti muutamia nanometrejä, on suuri vaikutus kennon toimintaa ja se vaatii siksi tarkan optimoinnin. Mikäli  $\text{Alq}_3$ -kerroksen paksuus olisi liian suuri, estäisi se kennon toiminnan kokonaan, kuten Kuvasta 4.5 voidaan havaita, sillä  $\text{Alq}_3$ :n korkea HOMO-energiataso muodostaa vallin, joka suurella kerrospaksuudella estäisi aukkojen pääsyn hopeaelektrodille. [7, 3, 23]

## 4.2. Valmistettujen aurinkokennojen perusrakenne

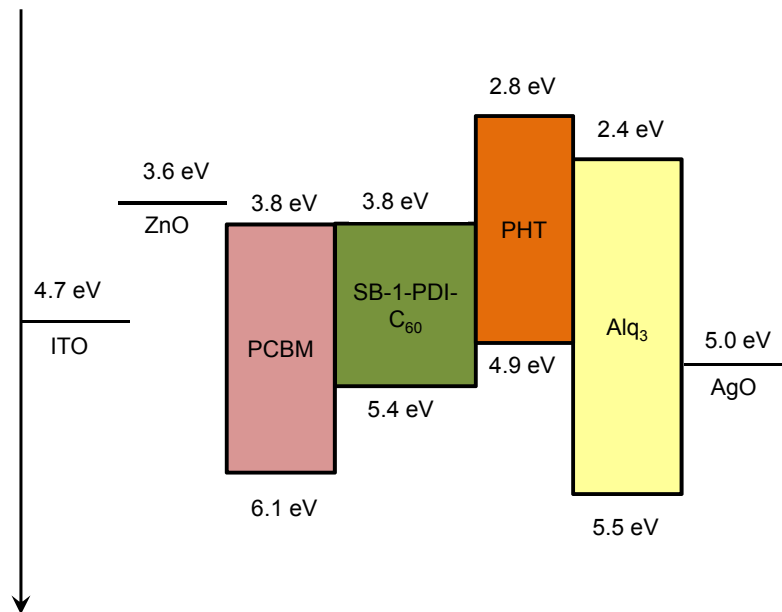
Tässä työssä valmistettiin orgaanisia aurinkokennoja, jossa katodina toimii ITO ja anodina hopeaoksidi (ns. käänteinen rakenne). Katodipuskurikerroksena käytettiin matalan työfunktion sinkkioksidikerrosta  $\text{ZnO}$ , tehostamaan elektronien keräämistä.  $\text{ZnO}$ -kerros nostaa katodin työfunktia sekä tasoittaa ITO-kerroksen pintaa. Orgaaninen kerros valmistettiin P3HT:PCBM -seoksena, joka on tutkituin DA-heteroseosrakenne [8]. Diplomityössä valmistettiin P3HT:PCBM-seos moolisuhteella 6,85 : 1 (vastaava massasuhde 1 : 0,8).

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia uudentyyppistä orgaanista kerrosta, jossa oli osana työssä syntetisoitu dyadi. SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadia sekä seostettiin valoaktiiviseen kerrokseen että sillä korvattiin P3HT- ja PCBM-molekyylejä selektiivisesti kokonaan ja osittain. Työssä metallianodin ja orgaanisen kerroksen välisenä anodipuskurikerroksena käytettiin  $\text{Alq}_3$ :a. [7, 3, 23]

Orgaaninen kerros ja  $\text{ZnO}$ -kerros valmistetaan työssä spinnipäällystysmenetelmällä, joka on niin sanottu märkätekniikka. Menetelmässä haluttu aine liuotetaan johonkin liuottimeen ja pipetoidaan tämän jälkeen pyörivälle alustalle kiinnitetylle substraatille. Kun näytettä pyöritetään, leviää liuos tasaiseksi kerrokseksi, molekyylikalvoksi, substraatin pinnalle liottimen haihtuessa. Kalvon paksuutta voidaan muokata säätämällä pyöritysnopeutta, -kiihtyvyyttä ja -aikaa. [45]

$\text{Alq}_3$ -puskurikerros sekä metallielektrodi valmistettiin työssä termisellä tyhjiöhöyrystyksellä. Höyrystykset tehtiin Edwards Auto306 -höyrystimellä. Terminen tyhjiöhöyrystys ei vaadi aineelta liukoisuutta liuottimiin, mutta sen edellytyksenä on, että aine kestää höyrystyslämpötilan hajoamatta.  $\text{Alq}_3$ -puskurikerroksen höyrystämiseen käytettiin keraamista upokasta, jota lämmitettiin höyrystimen uunilla ja metallielektrodin höyrystämiseen molybdeeniveneettä, joka lämpötilaa nostettiin säätämällä veneessä kulkevaa sähkövirtaa.

Tutkitun aurinkokennorakenteen HOMO- ja LUMO-energiat ja niiden väliset erot eli kaistaraot on esitetty Kuvassa 4.5.



**Kuva 4.5.** Aurinkokennorakenteen energiatasokaavio: SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin HOMO- ja LUMO-energiatasot on mitattu differentiaalisella pulssivoltametrialalla ja ITO:n [44], ZnO:n [38], P3HT:n [38], PCBM:n [38], Alq<sub>3</sub>:n [41] ja AgO [21] energiatasot ovat kirjallisuusarvoja.

### 4.3. Aurinkokennonäytteiden valmistus

Kaikki diplomityön aurinkokennot valmistettiin Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitoksen kemian laboratoriossa kesä- ja lokakuun 2012 välisenä aikana. Yhden viikon aikana valmistettiin tavallisesti koesarja, joka sisälsi kahdeksan aurinkokennonäytettä, joissa kussakin oli neljästä kuuteen elektrodia.

#### 4.3.1. Substraattien etsaus ja puhdistus

SOLEMS-yhtiön valmistamat indiumtinaoksidi-päällysteiset lasilevyt (12 · 36 · 1 mm) puhdistettiin ja kuvioitiin ennen aurinkokennonäytteen valmistamista. Ennen varsinaista kuviointia levyt esipuhdistettiin asetoniin kastetulla pumpulipuikolla. Levyn pintaan muotoiltiin Scott Magic-teipillä Kuvassa 4.7 esitetty kampamainen kuvio, jossa poikkiraidan leveys oli noin 4 mm ja pystyraitojen leveys noin 1mm. Teippikuvioitu levy päällystettiin tämän jälkeen kahdella ohuella, tasaisella kerroksella punaista, metallitonta kynsilakkaa. Ensimmäisen lakkakerroksen annettiin kuivua huoneenilmassa 30 minuuttia ja toisen kerroksen yön yli. Aamulla teipit poistettiin, jolloin saatiin levy, jossa ITO oli näkyvissä vain Kuvan 4.6 valkoisilla alueilla.



**Kuva 4.6** Kuvioitu ITO-levy: valkoiset alueet ovat lasia ja siniset ITO:a.

ITO etsattiin pois kampakuvion kohdalta 50 °C:ssa kuningasvedessä (Milli-Q H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : HCl, 5 : 0,4 : 4,6 ) seitsemässä minuutissa. Levyt kastettiin ne 2-propanoliin ja suojakynsilakka poistettiin asetonilla.

Etsatut ITO-levyt puhdistettiin ultraäänipuhdistimessa käyttäen liottimina asetonia, kloroformia, natriumdodesyyilisulfaatti eli SDS-saippualiuosta, ionivaihdettua vettä (Milli-Q H<sub>2</sub>O) ja 2-propanolia. Kussakin liuottimessa levyjä sonikoitiin ultraäänipuhdistimessa tunti pois lukien vesi, jossa sonikoitiin puoli tuntia. SDS-saippualiuoksen ja ionivaihdetun veden pesujen välissä levyt huuhdeltiin kolme kertaa ionivaihdetulla vedellä. Lopuksi levyjä kuivattiin tunnin ajan tyhjiössä 150 °C lämpötilassa.

#### 4.3.2. Elektroninsiirtoa avustava sinkkioksidikerros

Sinkkioksidikerroksen valmistusta varten tehtiin ensin kantaliuos: 96 % 2-metoksietanolia ja 4 % etanoliamiinia. Kantaliuokseen liuotettiin kiinteää sinkkiasetaattia (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn · 2 H<sub>2</sub>O) niin, että valmiin sinkkiasetaattiliuoksen konsentraatioksi saatiin 50 g/l. Valmista liuosta sekoitettiin mekaanisesti 70 °C lämpötilassa puolitoista tuntia nopeudella 500 rpm, jonka jälkeen liuoksen annettiin tasaantua huoneen lämpötilassa yön yli.

Ennen ZnO-kerroksen valmistusta kuvioitu ITO-levy puhdistettiin puhaltamalla siitä tyypellä pöly. Tämän jälkeen levyn pinta puhdistettiin orgaanisista epäpuhtauksista pitämällä substraattia typpi-plasmassa (Harrick Plasma Cleaner PDC-23G) 10 minuuttia. Plasmapuhdistuksen jälkeen levyn pinta huuhdeltiin puhaltamalla sitä tyypellä.

ZnO-kerros valmistettiin spinnipäällystysmenetelmällä: ITO-levyn päälle pipetoitiin finnpipetillä 185 µl suodattimella 0,2 µm suodatettua sinkkiasetaattiliuosta ja levyä pyöritettiin nopeudella 2000 rpm minuutin ajan. Sinkkiasetaattikerroksesta haihdutettiin liuotin kuumentamalla levyä 300 °C huoneilmassa ensin viiden minuutin ajan ja sen jälkeen vielä kolmen minuutin ajan. Kuumennusten välissä ZnO-kerroksen pinta huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä, etanolilla ja asetonilla.

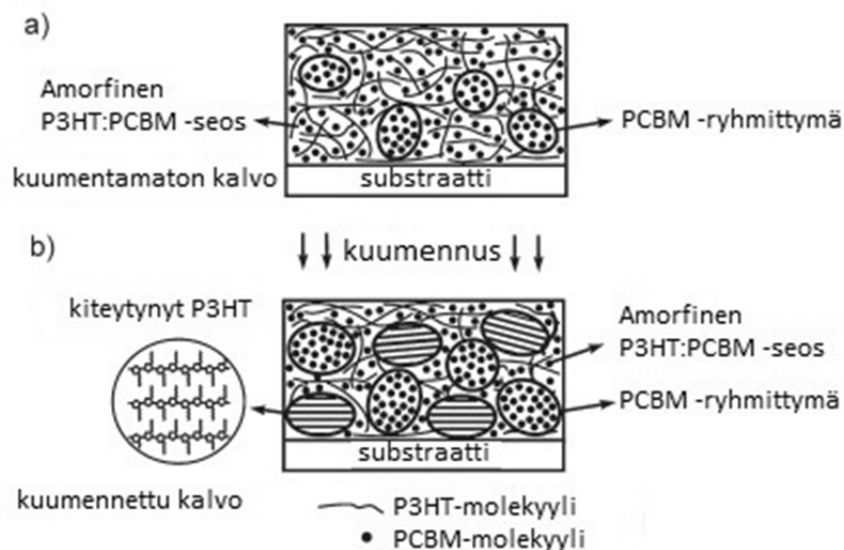
#### 4.3.3. Orgaaninen valoaktiivinen kerros

Orgaanisen, valoaktiivisen kerroksen peruskoostumuksena käytettiin P3HT:PCBM-seosta. Kerroksen valmistus aloitettiin valmistamalla P3HT:sta ja PCBM:stä erilliset kantaliuokset konsentraatiolla 50 g/l erillisiin koeputkiin. Valoaktiiviseen kerrokseen lisättiin myös seosaineena SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia, jonka kantaliuoksen konsentraatio oli seostuskokeissa 5 g/l ja korvauskokeissa 30 g/l. Liuottimena kantaliuoksissa käytettiin CHCl<sub>3</sub>:a tai DCB:a koesarjasta riippuen. Mikäli sarjassa käytetty liuotin oli DCB, suojattiin kantaliuos inertillä argon-kaasulla. Kantaliuoksia sekoitettiin mekaanisesti 50 °C lämpötilassa nopeudella 500 rpm yön yli. Seosaineen kantaliuosta sonikoitiin ultraäänipuhdistimessa paremman liukoisuuden saavuttamiseksi noin 10 minuuttia ennen sekoituksen aloittamista.

Kantaliuoksista sekoitettiin näyteliuokset seuraavana aamuna, tavallisesti yksi liuos kahta aurinkokennonäytettä kohti. Liuosten yhdistämisen jälkeen liuoksia, joihin lisättiin SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia sonikoitiin ultraäänipuhdistimessa noin 10 minuuttia. Näyteliuoksia sekoitettiin mekaanisesti ensin neljä tuntia 70 °C:ssa nopeudella 300 rpm ja sen jälkeen 50 °C:ssa nopeudella 500 rpm yön yli. Tuntia ennen orgaanisen kerroksen valmistusta lämpötila muutettiin 70 °C:aan nopeus arvoon 750 rpm. Sekoitusnopeus ja lämpötila palautettiin alkuperäisiin arvoihinsa juuri ennen kerrosten valmistuksen aloittamista.

Orgaaninen kerros valmistettiin spinnipäällystysmenetelmällä pipetoimalla 175 µl näyteliuosta ZnO-päällystetyn ITO-levyn päälle (levy puhdistettiin puhaltamalla typellä). Näytettä pyöritettiin nopeudella 600 rpm viiden minuutin ajan, jolloin näyteliuos levisi tasaisesti levyn pinnalle.

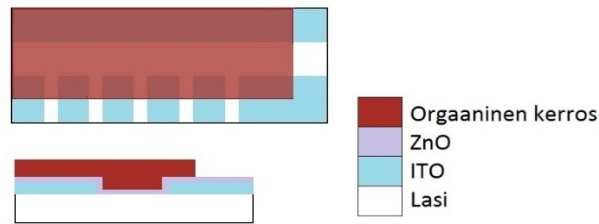
Orgaanisen kerroksen morfologiaa voitiin muuttaa liuottimen haihduttamisella välittömästi spinnipäällystyksen jälkeen. Tänä tehtiin kuumentamalla näytettä tyhjiössä 110 °C lämpötilassa 10 minuuttia. Kuumennuksen vaikutusta orgaanisen kerroksen morfologiaan on havainnollistettu Kuvassa 4.7. Tutkimusten mukaan P3HT:PCBM-seos vaatii kovettamisen kuumentamalla, jotta se järjestyisi varauksen kuljettajien muodostumisen ja erottumisen kannalta suotuisimpaan muotoon, jossa sekä PCBM että suoraketjuiseksi kiteytynyt P3HT muodostavat erilliset yhtenäiset faasit, jotka yltyvät elektrodeille asti amorfiseen P3HT:PCBM-seokseen [8].



**Kuva 4.7.** Mallikuva kuumennuksen vaikutuksesta P3HT:PCBM molekyylikalvoon: (a) kuumentamaton kalvo, (b) kuumennettu kalvo [8]

Kuumennuksen jälkeen osa orgaanisesta kerroksesta poistettiin pyyhkimällä näytettä CHCl<sub>3</sub>:iin kastetulla pumpulipuikolla. Aurinkokennonäyte orgaanisen kerroksen valmistuksen jälkeen on esitetty Kuvassa 4.8. Näyte puhdistettiin jälleen typellä ja

peitettiin sen jälkeen metallisella, kuvioidulla peitelevyllä halutun muotoisten elektrodien valmistamiseksi (elektrodien muoto on nähtävillä Kuvassa 4.9).



**Kuva 4.8.** Mallikuva aurinkokennonäytteestä ZnO- ja orgaanisenkerroksen valmistuksen jälkeen sekä ylhäältä että sivusuunnassa katsottuna.

#### 4.3.4. Puskurikerros

Alq<sub>3</sub>-puskurikerros valmistettiin termisesti höyrystämällä tyhjiössä. Alq<sub>3</sub>:a punnittiin keraamiseen upokkaaseen optimoitu massa (11 - 13 mg) halutun kerrospaksuuden ( $d \approx 3,7$  nm) saavuttamiseksi (tarvittava massa riippuu sekä aineesta että kerrospaksuudesta). Upokas asetettiin lämmitysvastusten päälle ja peitettiin mekaanisella sulkimella. Näytelevyt asetettiin kammioon, joka pumpattiin tyhjiöön ( $P = 10^{-6}$  mbar) ennen höyrystystä.

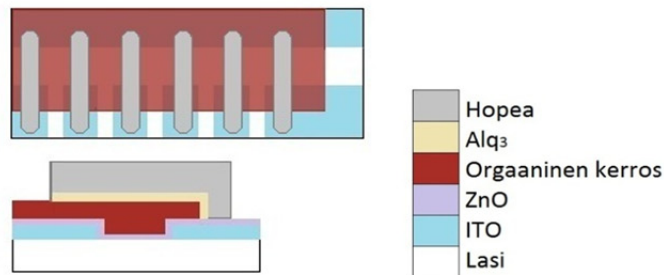
Upokas lämmitettiin hitaasti lämpötilaan, jossa aineen höyrstyminen alkaa. Alq<sub>3</sub>:n höyrstyminen alkaa 185 °C:ssa. Tällöin upokkaan päällä oleva suljin avattiin, jolloin Alq<sub>3</sub>-molekyylit kulkeutuvat kammion yläosassa pyöriviin näytelevyihin tasaiseksi kerrokseksi. Alq<sub>3</sub>:n tapauksessa upokkaan lämpötila nostettiin seuraavan 10 minuutin aikana tasaisesti 200 °C höyrystyksen ylläpitämiseksi, jonka jälkeen höyrystys päätettiin. Höyrystysaikaa muuttamalla voidaan säädellä molekyylikerroksen paksuutta.

#### 4.3.5. Metallielektrodi

Metallielektrodi höyrystettiin näytteeseen välittömästi puskurikerroksen jälkeen kammiota avaamatta, jolloin näyte ei päässyt kosketuksiin ilman kanssa. Upokkaan sijasta noin 0,3 mg hopea asetettiin lämmitysvastuksena toimivaan molybdeeniveneeseen. Metallihöyrystyksen kulkua säädettiin muuttamalla lämmitysvastuksessa kulkevaa virtaa.

Hopeaelektrodin tapauksessa molybdeeniveneessä kulkeva virta nostettiin höyrystyksen ensimmäisen kymmenen minuutin aikana 1,1 A (Mo-veneen lämpötila tuntematon), jolloin veneen yläpuolella oleva sulkija avattiin. Nyt virtaa nostettiin hitaasti (0,1 A/min) kunnes hopea alkoi höyrstyä, mikä tapahtui yleensä virran arvolla 1,7 A (Mo-veneen lämpötila riippuu virran arvosta). Höyrystyksen alussa oli erittäin tärkeää pitää höyrystymisnopeus hitaana, jotteivät hopeahiukkaset pääsisi tunkeutumaan puskurikerroksen läpi aktiivisiin kerroksiin. Höyrystyksen edetessä virtaa kasvatettiin noin 2,0 A:iin. Virran arvoa muuttamalla saatiin höyrystysnopeus säädettyä siten, että

noin 55,7 nm kerrospaksuuden saavuttamiseen kului aikaa tunti. Kun haluttu kerrospaksuus oli saavutettu, sulkija suljettiin. Aurinkokennonäyte hopeaelektrodin höyrystyksen jälkeen on esitetty Kuvassa 4.9.



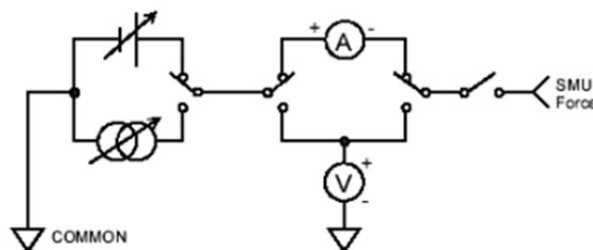
**Kuva 4.9.** Mallikuva valmiista aurinkokennonäytteestä sekä ylhäältä että sivusuunnassa katsottuna.

Välittömästi höyrystyksen jälkeen aurinkokenno näytteet kovetettiin kuumentamalla niitä tyhjiössä 120 °C lämpötilassa 10 minuuttia. Kuumennus parantaa aurinkokennonäytteen morfologiaa, erityisesti orgaanisen kerroksen ja hopeaelektrodin rajapinnassa, ja nostaa siten kennosta saatavaa hyötysuhdetta.

Tämän jälkeen näytteet suojattiin valoaltistukselta foliolla ja säilöttiin suojattuna seuraavan aamun mittauksiin asti. Hopeaelektrodi hapettuu huoneilmassa hopeaoksidiksi, joten elektrodien mittaus aloitettiin vasta elektrodin stabilisoiduttua noin 18 tunnin kuluttua höyrystyksen päättymisestä.

#### 4.4. Mittausmenetelmät

Valmiista näytteistä mitattiin IV-käyrä Agilent E5272A SMU (Source Monitor Unit) -mittalaitteella sekä noin 18 tuntia (2. päivän mittaus) että noin 46 tuntia (3. päivän mittaus) höyrystyksen jälkeen. Laitteiston yksinkertaistettu piirikaavio on esitetty Kuvassa 4.10.



**Kuva 4.10.** SMU-mittausyksikön yksinkertaistettu piirikaavio: säädettävät virta- ja jännitelähteet sekä virta- ja jännitemittarit. [46]



Näytettä säteilytettiin Luzchem LZC-SSR -aurinkosimulaattorissa, ksenon-lampulla, jonka spektri on AM1.5-standardin mukainen, lasisubstraatin ja ITO-elektrodin läpi. Näytteen rinnakkaisista elektrodeista mitattiin sekä pimeä- että valovirrat jännitteen funktiona SMU:lla 10 mV välein jännitevälillä -0,2...0,6 V. Ksenon-lampun teho määritettiin erikseen jokaisen näytesarjan mittauksen jälkeen.

Valmiiden aurinkokennojen absorptiospektri mitattiin Shimadzu UV-2501PC spektrofotometrillä. Absorptio mitattiin aallonpituusalueella 300–850 nm. Referenssirakenteena käytettiin ITO-kuvioitua lasilevyä, jolle oli valmistettu ZnO-kerros sekä höyrystetty puskurikerros ja hopeaelektrodit. Absorptiomittauksen jälkeen näytteistä määritettiin myös yksittäisten elektrodien pinta-alat mikroskoopilla, jotta edellä kuvatussa mittauksessa saatu elektrodikohtainen virran arvo voitiin mittaustuloksissa ilmoittaa pinta-alalla jaettuna ja siten elektrodien välillä vertailukelpoisena arvona.

## 5 AURINKOKENNOTUTKIMUKSEN TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

Aurinkokennonäytteistä mitatuista IV-käyristä määritettiin aurinkokennoa kuvaavat parametrit oikosulkuvirta  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännite  $U_{oc}$ , sekä maksimiavot virralle  $I_{max}$  ja jännitteelle  $U_{max}$ . Maksimiavoista ratkaistiin aurinkokennon maksimi teho  $P_{max}$  yhtälön 2.11 mukaisesti, jonka avulla edelleen ratkaistiin aurinkokennon täyttökerroin  $FF$  yhtälön 2.12 mukaisesti sekä hyötysuhde  $\eta$  yhtälön 2.13 mukaisesti. Tärkein aurinkokennon toimintaa kuvaava parametri on sen hyötysuhde, joka ilmoitetaan jokaiselle aurinkokennorakenteelle kaikkien elektrodien keskiarvona sekä maksimihyötysuhteena yksittäiselle elektrodille.

Aurinkokennon karakterisoinnin kannalta valmiista näytteestä mitattu absorptiospektri on ensiluokkaisen tärkeä, sillä se sisältää informaatiota sekä orgaanisen kerroksen molekyylikoostumuksesta että käytetyn liuottimen vaikutuksesta kerrospaksuuteen. Absorptiospektristä saadaan myös informaatiota siitä, ovatko kennorakenteiden konsentraatiot haluttuja lopullisissa näytteissä. Diplomityössä esitetyt absorptiospektrit ovat aina yksittäisen aurinkokennonäytteen spektrejä. Esitettäväksi spektreiksi on valittu parhaiten rakenteen keskimääräistä mittaustulosta vastaava absorptiospektri, ellei toisin mainita.

Diplomityön aurinkokennokokeet suunniteltiin siten, että ne pystyttiin toteuttamaan touko-kesäkuussa 2012 syntetisoidulla SB-1-PDI- $C_{60}$  -dyadilla (37,9 mg). Aikaerotteisilla spektroskopisilla mittauksella karakterisoitiin ET reaktio dyadissa PDI:n ja fullereenin välillä, joten on syytä olettaa, että sen avulla voidaan nostaa tutkittavan aurinkokennorakenteen hyötysuhdetta. Dyadi oletettavasti tehosta elektronin siirtoa orgaanisessa kerroksessa P3HT:n ja PCBM:n välillä.

### 5.1. SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadi seosaineena valoherkässä kerroksessa

SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadia seostettiin orgaaniseen, valoaktiiviseen kerrokseen. Seostuksella tarkoitetaan vieraan molekyylin lisäämistä tunnettuun orgaanisen kerroksen rakenteeseen, tämän työn tapauksessa P3HT:PCBM- seoskerrokseen, erittäin pienenemä pitoisuutena eli ”doping-aineena”. Seosaineen käytön tarkoituksena on nostaa aurinkokennon hyötysuhdetta, mikä voi aiheutua kolmesta osatekijästä tai niiden yhteisvaikutuksesta: seosaine (i) muuttaa orgaanisen kerroksen morfologiaa eli molekyylien järjestäytymistä, (ii) laajentaa aurinkokennon absorptiospekttriä ja (iii) vaikuttaa aurinkokennossa tapahtuvan varaustensiirto prosessin kulkuun. Absorptioprofiilin laajeneminen kasvattaa orgaanisen kerroksen absorboimien fotonien

määrää, mikä lisää varausten muodostumista orgaanisessa kerroksessa. Varauksen siirtoprosessin tehostuminen taas parantaa varausten keräystä elektrodeilla, kuten myös hyvin järjestäytynyt orgaanisen kerroksen morfologia. Seostuskokeissa valmistettujen näytteiden rakenteet on esitetty taulukossa 5.1 [48]

**Taulukko 5.1.** *SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi seosaineena orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa: valmistettujen näytteiden orgaanisen kerroksen molekyylien moolisuhteet.*

P3HT	PCBM	SB-1-PDI-C <sub>60</sub> -dyadi liuottimet CHCl <sub>3</sub> :DCB 2:1	SB-1-PDI-C <sub>60</sub> -dyadi liuotin DCB
6,85	1	0	0
6,85	1	0,01	0,01
6,85	1	0,02	-
6,85	1	0,03	0,03
6,85	1	0,04	-
6,85	1	0,05	-
6,85	1	0,06	0,06

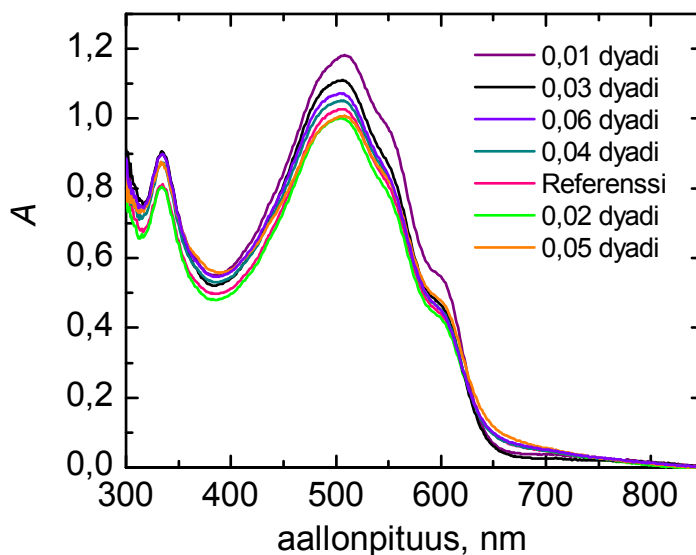
Näyte, jossa ei ole lainkaan SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia on vertailunäyte eli referenssi. Referenssirakenne valmistettiin jokaisen sarjan yhteydessä, sillä vain sen avulla erillisiä sarjoja voidaan vertailla toisiinsa. Lisäksi mikäli referenssirakenne toimi aikaisempiin kokeisiin verrattavalla tavalla, voitiin näytteen valmistus tulkita oikein tehdyksi ja onnistuneeksi. Yleisesti ottaen aurinkokennosarjan valmistukseen liittyy lukuisia virhelähteitä, jotka aiheutuvat pääasiassa käsityönä tapahtuvasta näytteenvalmistuksesta, etteivät sarjat ole täysin vertailukelpoisia toisiinsa.

#### 5.1.1. Orgaanisen seoskerroksen valmistuksessa liuottimina kloroformi ja diklooribentseeni

Orgaanisen kerroksen valmistuksessa käytettiin liuottimina kloroformia, CHCl<sub>3</sub>, ja diklooribentseeniä, DCB, tilavuussuhteessa 2:1. Tällä menetelmällä valmistettiin kolme aurinkokennonäytesarjaa, joista tuloksissa on otettu huomioon yhteensä 125 yksittäistä elektrodiä. Kaksi ensimmäistä näytesarjaa sisälsivät referenssirakenteen sekä SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin seosaineena moolisuhteilla 0,01, 0,02 ja 0,03. Kolmannessa sarjassa valmistettiin referenssirakenteen lisäksi seostusnäytteet moolisuhteilla 0,04, 0,05 ja 0,06. Seostuskokeet siis aloitettiin pienestä seosaineen moolipitoisuudesta, jota kasvatettiin koesarjojen edetessä. Tavoitteena moolisuhteen kasvattamisessa oli löytää moolisuhde, jossa tutkitun aurinkokennorakenteen hyötysuhde saavuttaa huippuarvonsa. Ennakko odotuksena oli, että dyadin seostamisen seurauksena hyötysuhde ensin nousee, saavuttaa sitten selkeän huipun ja sen jälkeen kääntyy laskuun.

Taulukon 5.1 mukaisten näytteistä valittiin jokaisesta rakenteesta parhaimman hyötysuhteen antanut näyte. Näiden näytteiden absorptiospektrit on esitetty Kuvassa 5.1. Absorptiomittauksen tärkein tehtävä on antaa tietoa orgaanisen kerroksen

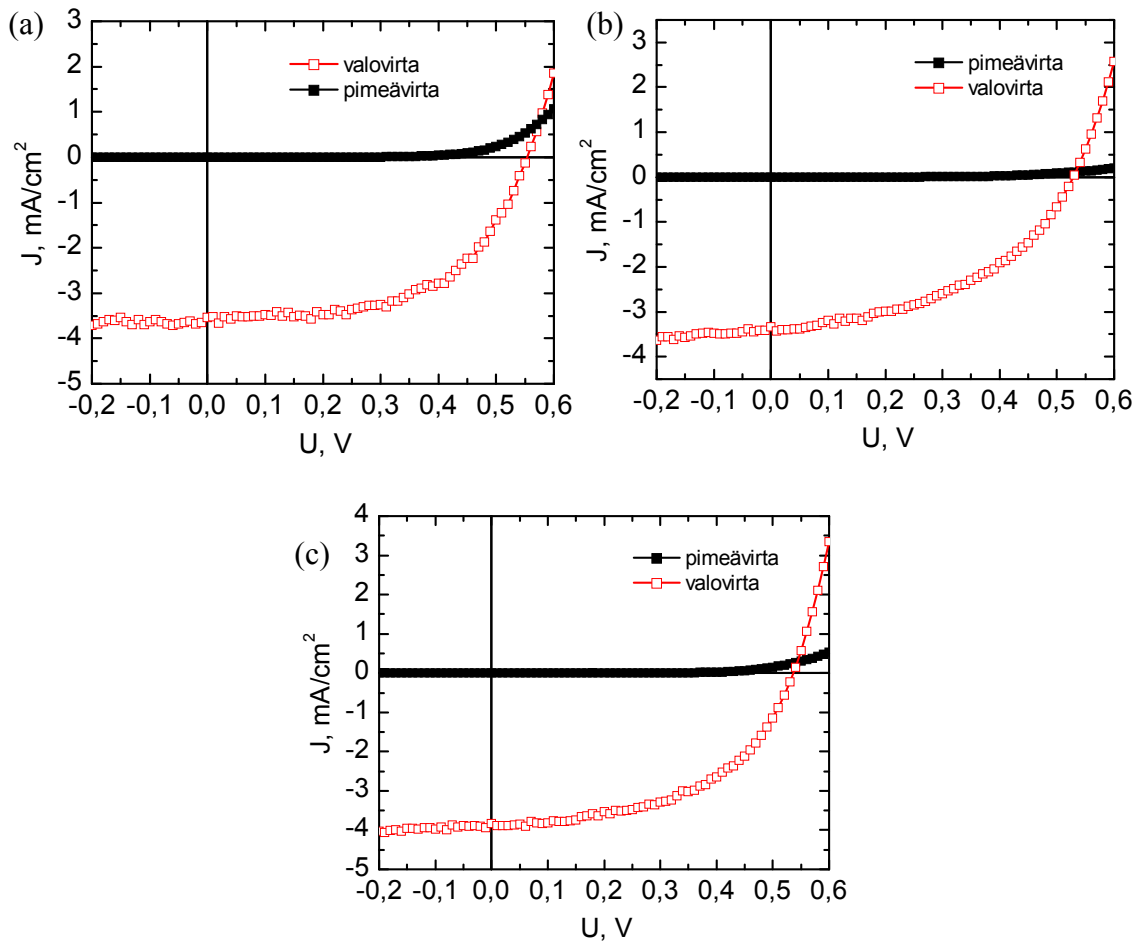
rakenteesta sekä aurinkokennon orgaanisen kerroksen paksuudesta. Kun liuottimina orgaanisen kerroksen valmistuksessa käytetään  $\text{CHCl}_3$ :DCB liuotinseosta (tilavuussuhde 2:1), oli näytteen absorptiomaksimi noin 1-2. Korkea absorptio aiheutuu herkästi haihtuvan  $\text{CHCl}_3$  käytöstä orgaanisen kerroksen valmistuksessa.



**Kuva 5.1.** Liuotinseoksella  $\text{CHCl}_3$ :DCB (tilavuussuhde 2:1) valmistettujen aurinkokennonäytteen absorptiospektrit: SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadi seosaineena orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa.

SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadin lisääminen erittäin pienenä pitoisuutena P3HT:PCBM-kerrokseen ei juuri muuta aurinkokennonäytteen absorptioprofiilia suhteessa referenssinäytteen spektriin, kuten Kuvasta 5.1 voidaan havaita. Kuten kappaleessa 4.1 on kerrottu, sijoittuu P3HT:n absorptiovyö aallonpituusalueelle 400–650 nm ja on siten voimakkain näytteistä havaittu absorptio. PCBM ja SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadi absorboivat fullereenille tyypillisellä aallonpituusalueella (n. 300 nm). SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadi absorboi tämän lisäksi PDI:lle tyypillisellä alueella 500–700 nm.

Jokaisesta valmistetusta elektrodista mitattiin IV-käyrä kappaleessa 4.4 kuvatulla tavalla. Kuvassa 5.2 on esitetty (a) parhaiten toimineen rakenteen, (b) heikoiten toimineen rakenteen ja (c) vertailurakenteen IV-käyrät. Esitetyt IV-käyrät ovat kunkin rakenteen parhaan hyötysuhteen antaneen yksittäisen elektrodien mittaustuloksia. Parhaan hyötysuhteen antoi P3HT:PCBM-seos, johon SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadia seostettiin moolisuhteella 0,01 ja heikomman antoi rakenne, johon SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadia seostettiin moolisuhteella 0,06.



**Kuva 5.2.** Liuotinseoksella  $\text{CHCl}_3$ :DCB (tilavuussuhde 2:1) valmistettujen aurinkokennonäytteiden IV-käyrät (a) parhaimman hyötysuhteen antaneelle rakenteelle, SB-1-PDI-C<sub>60</sub> (0,01), (b) heikoimman hyötysuhteen antaneelle rakenteelle, SB-1-PDI-C<sub>60</sub> (0,06) ja (c) vertailurakenteelle, kun SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia käytettiin seosaineena orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa.

Kuvasta 5.2 a havaitaan että valovirran ja pimeävirran kuvaajien rajaamana alue muistuttaa enintään ihanteellista suorakulmion muotoa. Lisäksi kuvassa a näiden Kuvaajien rajaama pinta-ala on suurin. Kuvan b valovirran ja pimeävirran kuvaajien rajaamana alue muistuttaa kaikkein vähintään suorakulmiota ja on pinta-alaltaan pienen. Kuva c taas asettuu näiden kahden ääritapauksen välimaastoon, joten IV-käyrämittausten perusteella on syytä olettaa, että referenssirakenteen antama teho asettuu parhaimman ja heikoimman seostusrakenteella saadun tehon väliin.

Liuotinseoksella  $\text{CHCl}_3$ :DCB (tilavuussuhde 2:1) valmistettujen seostuskoenäytteiden rakenteet ja niistä mitattujen IV-mittausten yhdistetyt tulokset on esitetty taulukossa 5.2. Annetut arvot ovat toisen (noin 18 tuntia höyrystyksen jälkeen) ja kolmannen päivän mittausten (noin 46 tuntia höyrystyksen jälkeen) keskiarvoja, joten niiden voidaan katsoa kuvaavan tutkittavaa rakennetta erittäin hyvin.

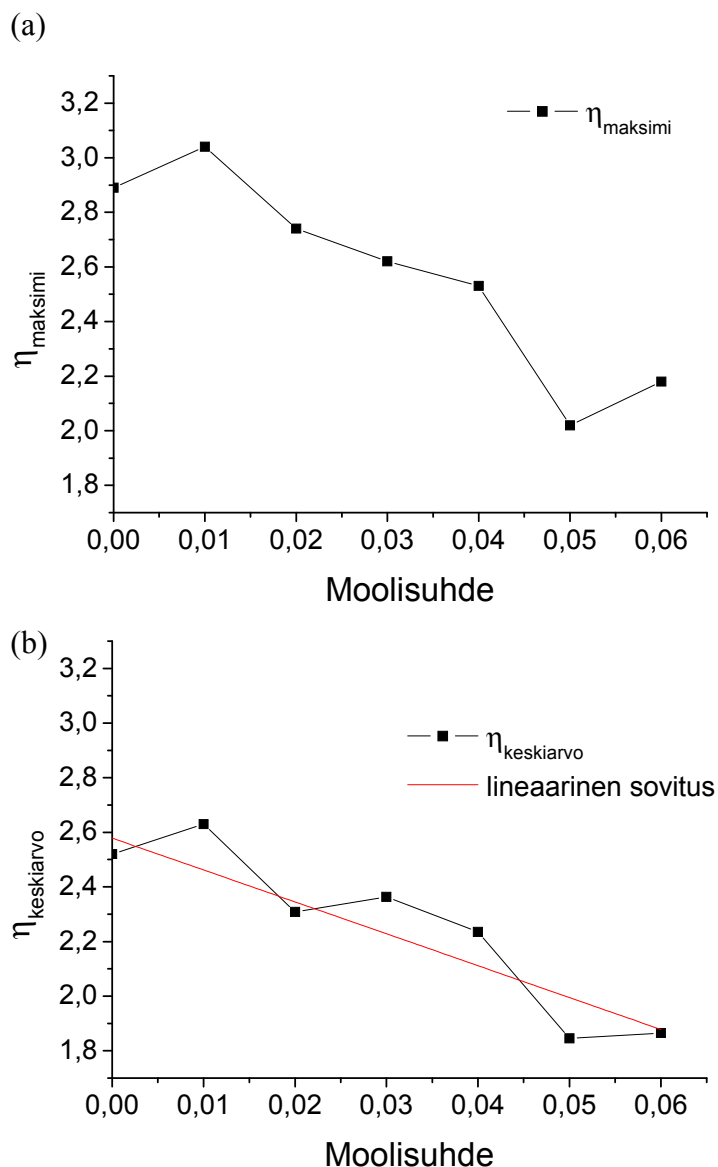
**Taulukko 5.2.** *Liuotinseoksella  $\text{CHCl}_3$ :DCB (tilavuussuhde 2:1) valmistettujen aurinkokennonäytteiden rakenne ja yhteenveto IV-mittausten tuloksista: SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadi seosaineena orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa.*

Näyte ITO ZnO  <b>Orgaaninen</b> <b>heterogeeninen</b> <b>seoskerros</b>  Alq <sub>3</sub>  Ag	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{oc}$ (V)	FF	$\eta_{max}$ (%)	$\eta_{avg}$ (%)	$N_e$
P3HT:PCBM Moolisuhteet 6,85 : 1	-3,04	0,55	55,60	<b>2,78</b>	<b>2,48</b>	30
P3HT:PCBM: SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,01	-3,03	0,56	59,43	<b>3,04</b>	<b>2,63</b>	16
P3HT:PCBM: SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,02	-2,03	0,54	52,98	<b>2,74</b>	<b>2,31</b>	21
P3HT:PCBM: SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,03	-2,99	0,54	55,16	<b>2,62</b>	<b>2,36</b>	29
P3HT:PCBM: SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,04	-3,20	0,54	48,59	<b>2,53</b>	<b>2,24</b>	7
P3HT:PCBM: SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,05	-2,98	0,53	44,36	<b>2,02</b>	<b>1,85</b>	7
P3HT:PCBM: SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,06	-3,14	0,52	42,89	<b>2,18</b>	<b>1,87</b>	9

*Ilmoitettu parametrit ovat: oikosulkuvirta  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännite  $U_{oc}$ , täyttökerroin  $FF$ , yksittäisellä elektrodilla saavutettu suurin höytysuhde  $\eta_{max}$ , kaikkien elektrodien höytysuhteiden keskiarvo  $\eta_{avg}$  ja huomioitujen elektrodien lukumäärä  $N_e$ .*

Taulukosta 5.2 havaitaan, että SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadin lisääminen erittäin pienenä pitoisuutena (0,01 moolisuhteella) P3HT:PCBM-seokseen nostaa aurinkokennonhyötysuhdetta 9 % suhteessa referenssirakenteeseen. Rakenteet, joissa SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadia on seostettu moolisuhteilla 0,02 ja 0,03 toimivat referenssirakenteen tavoin, kun taas seosrakenteet 0,04, 0,05 ja 0,06 antavat selvästi referenssi rakennetta heikompia hyötysuhteita. SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadin seostuspitoisuuden kasvattaminen laskee aurinkokennosta mitattua avoimen piirin jännitettä  $U_{oc}$ , sekä kennolle määritetyn täyttökertoimen  $FF$  arvoa kaikkien muiden seospitoisuuksien, paitsi 0,01, tapauksessa, jolla saavutettiin paras yksittäinen hyötysuhde 3,04 % (vrt. referenssi 2,78 %).

Taulukon 5.2 data on esitetty graafisesti Kuvissa 5.3 joissa on esitetty sekä (a) yksittäisen parhaan elektrodin hyötysuhde, että (b) kaikkien kyseisen rakenteen elektrodien hyötysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadin moolisuhteen funktiona.



**Kuva 5.3.** Liuotinseoksella  $\text{CHCl}_3\text{:DCB}$  (tilavuussuhde 2:1) valmistettujen aurinkokennonäytteiden (a) yksittäisen parhaan elektrodin hyötysuhde ja (b) kaikkien kyseisen rakenteen elektrodien hyötysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadin moolisuhteen funktiona, kun SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadia käytettiin seosaineena P3HT:PCBM-kerroksessa.

Kuvasta 5.3 a havaitaan selvä piikki hyötysuhteessa moolisuhteen 0,01 kohdalla ja tämän jälkeen likimain lineaarinen lasku dyadin moolisuhteen kasvaessa. Kuvasta 5.3 b havaitaan pieni piikki dyadin moolisuhteen 0,01 kohdalla ja sen jälkeen tasainen hyötysuhteen lasku. Kuvan 5.3 b perusteella on voidaan todeta lähes lineaarinen riippuvuus: mitä enemmän SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadia seostetaan P3HT:PCBM-seokseen, sitä heikompi on aurinkokennon hyötysuhde. Hyötysuhteen heikkenemisen dyadin lisäyksen seurauksena oletetaan johtuvaa orgaanisessa kerroksessa tapahtuvasta molekyylien yhteenkerääntymisestä, joka suurimmilla seossuhteilla oli jo mikroskooppilla havaittavissa orgaanisen kerroksen heterogeenisuutena (ks. kuva 5.9).

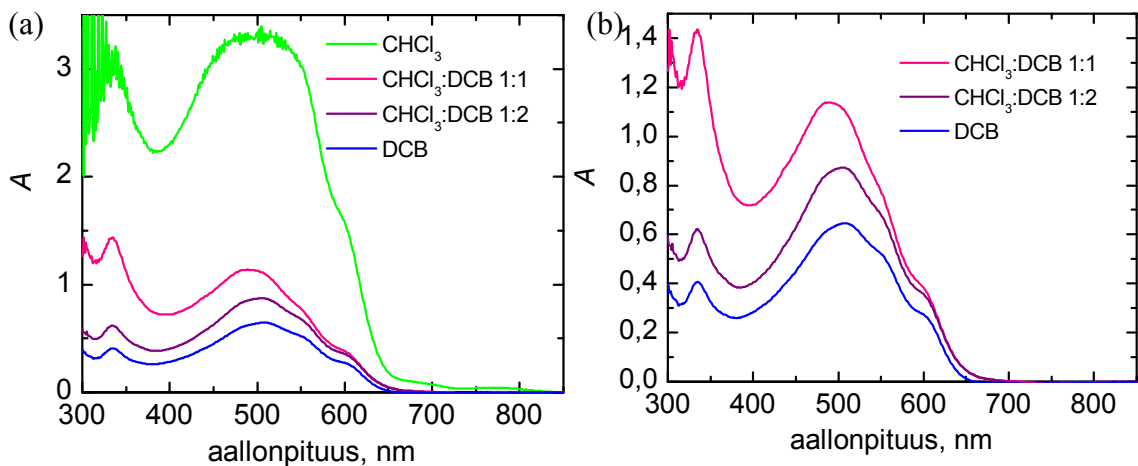
### 5.1.2. Liuotinsuhteen optimointi orgaanisen seoskerroksen valmistuksessa

Koska orgaanisen kerroksen valmistuksessa käytetyillä liuottimilla on tutkimusten mukaan suuri vaikutus valoaktiivisen kerroksen morfologiaan, etsittiin seuraavaksi kloroformille ja diklooribentseenille optimaalinen liuotinsuhde aurinkokennon hyötysuhteen näkökulmasta [8]. Koe sarja toteutettiin rakenteella, jossa P3HT:PCBM-seokseen oli seostettu SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia moolisuhteella 0,01, sillä tämä rakenne oli aiempien kokeiden perusteella tuottanut parhaan hyötysuhteen. Optimointia varten valmistettujen näytteiden orgaanisen kerrosten liuotinsuhteet on esitetty Taulukossa 5.3. Nyt referenssinä toimi aiemmista sarjoista tunnettu näyte, joka valmistettiin liuotinseoksella CHCl<sub>3</sub>:DCB (tilavuussuhde 2:1).

**Taulukko 5.3.** CHCl<sub>3</sub>- ja DCB-luottimien tilavuussuhteen optimointia varten valmistettu näytesarja

ITO   ZnO   P3HT : PCBM: SB-1-PDI-C <sub>60</sub>   Alq <sub>3</sub>   Ag	Tilavuussuhde
CHCl <sub>3</sub> : DCB	1 : 0
CHCl <sub>3</sub> : DCB	1 : 1
CHCl <sub>3</sub> : DCB	2 : 1
CHCl <sub>3</sub> : DCB	0 : 1

Taulukon 5.3 mukaisista näytteistä mitatut absorptiospektrit on esitetty kuvissa 5.4 a ja b. Kuvassa 5.3 b rakenteen spektri, jossa liuottimena on käytetty vain CHCl<sub>3</sub>:a, on skaalattu pois, jotta muiden spektrien muoto saadaan paremmin näkyviin.



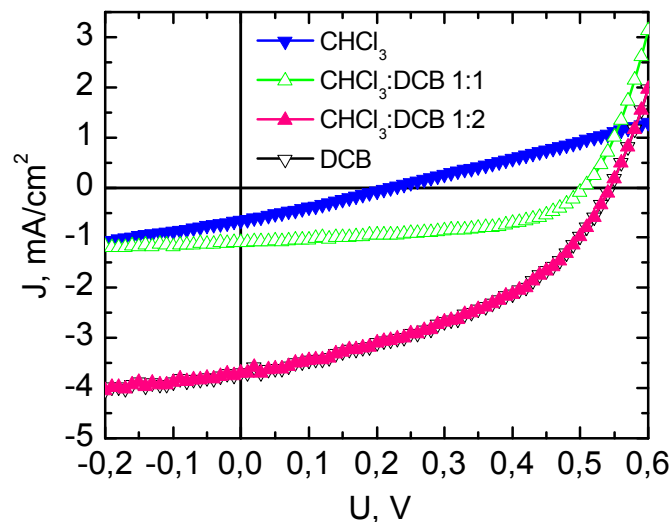
**Kuva 5.4.** CHCl<sub>3</sub>- ja DCB-luottimien tilavuussuhteen optimointia varten valmistetun näytesarjan absorptiospektrit: (a) sarja kokonaisuudessaan ja (b) sarja ilman CHCl<sub>3</sub>-näytettä.



Kuvasta 5.4 a havaitaan, että näytteen, jonka valmistukseen käytettiin pelkkää kloroformia, absorptiomaksimi on luokkaa 3, mikä on seurausta liian paksusta ja konsentroituneesta orgaanisesta kerroksesta aurinkokennosovelluksia ajatellen. Myös pelkkää kloroformia käyttäen voidaan tietävästi kuitenkin valmistaa toimivia aurinkokennoja kohtuullisella absorptiolla (noin 1). Tämä vaatisi sekä kantaliuosten valmistusmenetelmien että spinnipäällystysmenetelmän parametrien optimointia, mitä ei tämän työn puitteissa tehty.

Kuvasta 5.4 b havaitaan, että rakenteessa, jossa  $\text{CHCl}_3$ :DCB-liuotinseoksen tilavuussuhde oli 1:1, on suhteessa P3HT:n liian korkea PCBM konsentraatio, joka havaitaan voimakkaana absorptiona 300 nm paikkeilla. Aurinkokennon absorptiospektrin muoto muuttuu, mikä havaitaan absorptio kasvuna fullereenin absorptiovyön alueella. Tämä johtuu näytteen valmistustavasta, sillä P3HT:n kantaliuos valmistettiin diklooribentseeniin ja PCBM:n kloroformiin, joka kiehuu alhaisemmassa lämpötilassa (kiehumispisteet: DCB 180,5 °C ja  $\text{CHCl}_3$  62 °C)[49].

Rakenteiden, joissa liuottimena on käytetty  $\text{CHCl}_3$ :DCB-liuotinseoksesta tilavuussuhteella 2:1 sekä pelkkää diklooribentseeniä, absorptiospektrit ovat sekä tavoitellun muotoisia että absorptiomaksimin arvoltaan hyviä. Toisin sanoen absorptiospektrin muoto on aiemmissa koesarjoissa saadun kaltainen ja absorptiomaksimi on alle 1. Kuvasta 5.5 on esitetty kaikkien rakenteiden IV-kuvaajat.



**Kuva 5.5.**  $\text{CHCl}_3$ - ja DCB-liuottimien tilavuussuhteen optimointisarjan IV-mittausten valovirtakuvaajat.

Kuvasta 5.5 nähdään, että näyte, jonka valmistukseen käytettiin pelkkää  $\text{CHCl}_3$ :a antaa selvästi heikoimman muotoisen valovirtakuvaajan. Näyte, jossa  $\text{CHCl}_3$ :DCB-liuotinsuhde oli 1:1, antaa kuvaajan, jonka muoto on hyvä, mutta kuvaajan ja vaak akselin rajaama pinta-ala pieni, mikä viittaa alhaiseen tehoon. Näytteet joissa  $\text{CHCl}_3$ :DCB-liuotinsuhde oli 2:1 ja liuottimena pelkkä DCB antavat kohtuullisen muotoiset kuvaajat. Näytesarjan elektrodeista mitattiin IV-käyrät elektrodikohtaisesti. IV-mittausten tulokset on esitetty taulukossa 5.4.

**Taulukko 5.4**  $\text{CHCl}_3$ - ja DCB-liuottimien tilavuussuhteen optimointisarjan IV-mittausten tuloksista.

Näyte		$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$U_{oc}$ (V)	FF	$\eta_{MAX}$ (%)	$\eta_{avg}$ (%)
ITO   ZnO   P3HT : PCBM : SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$	Alq <sub>3</sub>  Ag					
6.85 : 1 : 0.01						
$\text{CHCl}_3$ : DCB	1 : 0	-0,28	0,33	21,34	<b>0,06</b>	0,04
$\text{CHCl}_3$ : DCB	1 : 1	-0,47	0,49	48,97	<b>0,76</b>	0,55
$\text{CHCl}_3$ : DCB	1 : 2	-3,29	0,55	47,83	<b>2,44</b>	2,30
$\text{CHCl}_3$ : <b>DCB</b>	<b>0 : 1</b>	-3,10	0,55	57,39	<b>2,84</b>	2,61

Ilmoitettu parametrit ovat: oikosulkuvirta  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännite  $U_{oc}$ , täyttökerroin FF, yksittäisellä elektrodilla saavutettu suurin höytysuhde  $\eta_{max}$ , kaikkien elektrodien höytysuhteiden keskiarvo  $\eta_{avg}$ . Mittaukset suoritettiin noin 18 tuntia höyrystyksen jälkeen.

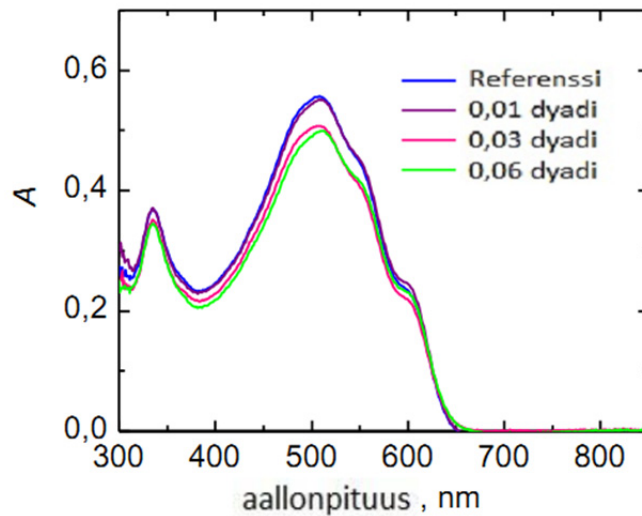
Taulukosta 5.4 havaitaan selvästi, että rakenteet, joissa liuottimina on käytetty vain  $\text{CHCl}_3$ :a tai  $\text{CHCl}_3$ :DCB 1:1, antavat erittäin heikot hyötysuhteet. Rakenteet, joissa liuotinseoksen  $\text{CHCl}_3$ :DCB tilavuussuhde oli 2:1 tai liuottimina pelkkä DCB antavat hyvät hyötysuhteet. Näiden kahden ”näyteparin” väliset erot ovat selvästi havaittavissa myös Kuvasta 5.5, jossa on esitetty kaikkien rakenteiden IV-kuvaajat. Koska pelkkä diklooribentseeniä käyttämällä saavutettiin sekä korkeampi hyötysuhde että parempi täyttökertoimen arvo, käytetään tulevissa koesarjoissa orgaanisen kerroksen valmistuksessa liuottimina vain diklooribentseeniä.

### 5.1.3. Orgaanisen seoskerroksen valmistaminen diklooribentseeni-liuoksesta

Koska orgaanisen kerroksen valmistuksen liuotinsuhteen optimointikokeessa päädyttiin valmistustavan, jossa vain diklooribentseeniä käytettiin liuottimina, tuottavan parhaan hyötysuhteen, toistettiin  $\text{CHCl}_3$ :DCB -liuotinseoksella (tilavuussuhde 2:1) tehty SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadin seostuskoesarja (kappale 5.1.1) käyttäen liuottimina vain diklooribentseeniä. Sarjan toistamisen päätavoitteena oli varmistaa parantaako SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadi moolisuhteella 0,01 P3HT:PCBM-seoksessa varmasti aurinkokennon hyötysuhdetta, sillä rakenteella suoritetuista kokeista oli aiemmin saatu hieman ristiriitaisia tuloksia. Jotta jo yhdellä koesarjalla saataisiin kokonaiskuva liuottimen vaikutuksesta seostuskokeissa, toistettiin näytteet, joissa SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadin moolisuhte oli 0,01, 0,03 ja 0,06 Taulukon 5.1 mukaisesti.

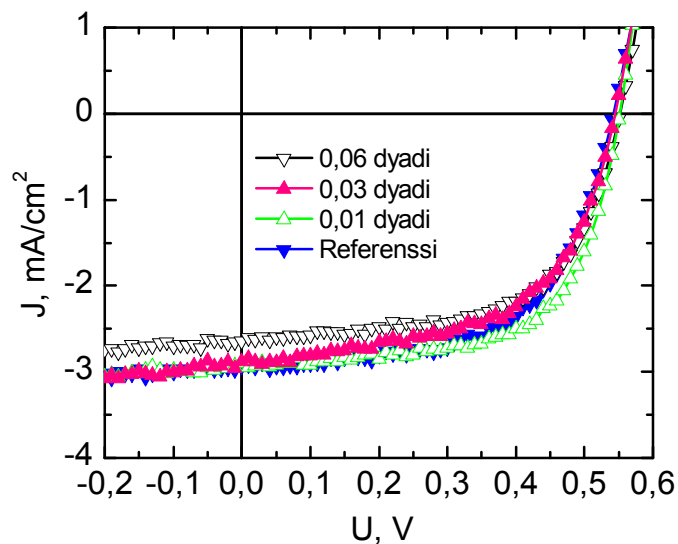
Näytesarjasta mitatut absorptiospektrit on esitetty Kuvassa 5.6. Kuvasta havaitaan jälleen, että SB-1-PDI- $\text{C}_{60}$ -dyadin lisääminen erittäin pienenä pitoisuutena

P3HT:PCBM-seokseen ei juuri muuta aurinkokennonäytteiden absorptioprofiilia suhteessa referenssinäytteen spektriin.



**Kuva 5.6.** Aurinkokennonäytteiden absorptiospektrit, kun liuottimena on DCB: SB-1-PDI- $C_{60}$ –dyadi seosaineena orgaanisessa heterogeenisessä seoskerroksessa.

Näytesarjasta mitattiin IV-käyrät edellä kuvatulla tavalla ja ne on esitetty Kuvassa 5.7. Kuvasta havaitaan suurin pinta-ala suhteessa vaaka-akseliin sekä suorakulmiomaisin muoto rakenteelle, jossa SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin moolisuhde on 0,01.



**Kuva 5.7.** DCB seostuskoesarjan IV-mittausten valovirtakuvaajat.

IV-mittausten tulokset on esitetty taulukossa 5.5. Tuloksista on tehty graafinen yhteenveto kuvissa 5.7 a ja b, joissa on esitetty sekä yksittäisen parhaan elektrodin hyötysuhde, että kaikkien kyseisen rakenteen elektrodien hyötysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin moolisuhteen funktiona.

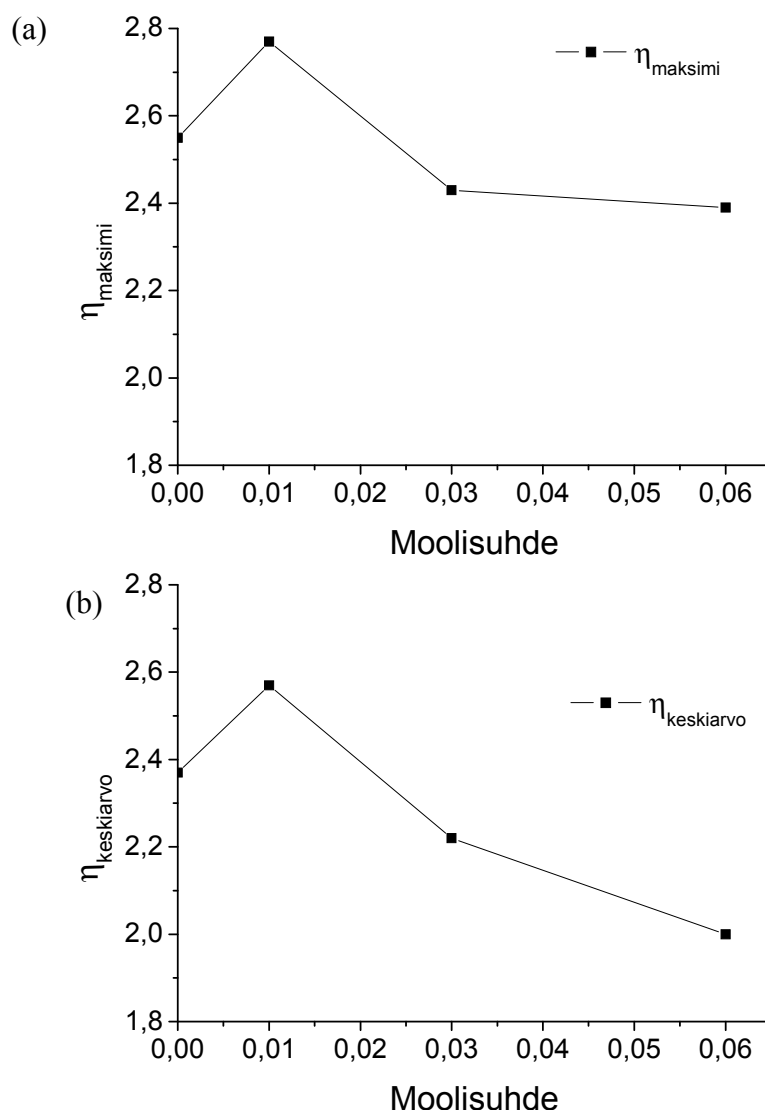
**Taulukko 5.5** Aurinkokennonäytteiden rakenne ja yhteenveto IV-mittausten tuloksista, kun liuottimena on DCB: SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi seosaineena orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa.

Näyte	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$U_{oc}$ (V)	FF	$\eta_{max}$ (%)	$\eta_{avg}$ (%)	$N_e$
ITO ZnO  <b>Orgaaninen heterogeeninen seoskerros</b>  Alq <sub>3</sub>  Ag						
P3HT:PCBM Moolisuhteet 6,85 : 1	-2,54	0,55	59,55	<b>2,43</b>	2,37	15
P3HT:PCBM: SB-1-PDI-C <sub>60</sub> Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,01	-2,84	0,55	61,07	<b>2,77</b>	2,57	15
P3HT:PCBM: SB-1-PDI-C <sub>60</sub> Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,03	-2,65	0,54	56,42	<b>2,43</b>	2,18	28
P3HT:PCBM: SB-1-PDI-C <sub>60</sub> Moolisuhteet 6,85 : 1 : 0,06	-2,52	0,54	55,27	<b>2,39</b>	2,00	34

*Ilmoitettu parametrit ovat: oikosulkuvirta  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännite  $U_{oc}$ , täyttökerroin FF, yksittäisellä elektrodilla saavutettu suurin höytysuhde  $\eta_{max}$ , kaikkien elektrodien höytysuhteiden keskiarvo  $\eta_{avg}$  ja huomioitujen elektrodien lukumäärä  $N_e$ .*

Sekä taulukosta 5.5 että kuvista 5.8 a ja b havaitaan selvästi, että suurin höytysuhde saavutetaan rakenteella, jossa SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia on käytetty seosaineena moolisuhteella 0,01. Koesarja varmistaa siten, että edellä mainittu rakenne todella antaa korkeamman höytysuhteen kuin referenssirakenne.

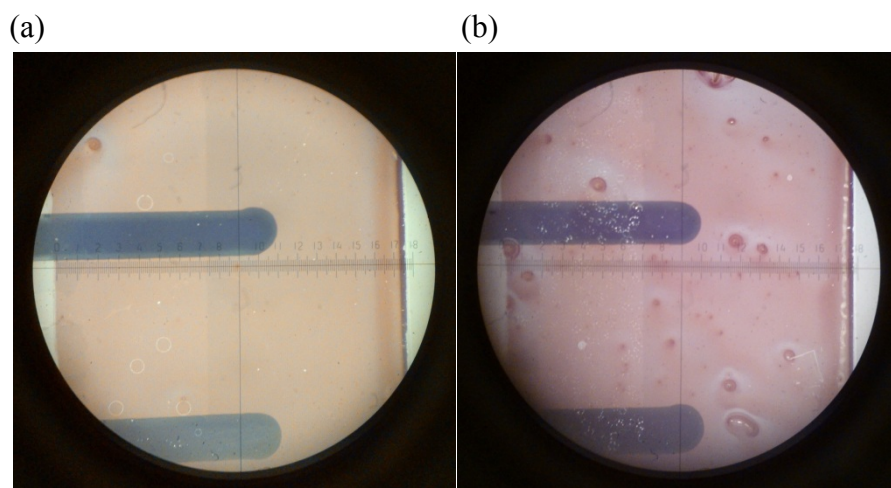
Kun liuottimena käytetään vain diklooribentseeniä, nousee aurinkokennon höytysuhde tällä rakenteella 14 % suhteessa referenssirakenteeseen. Vaikka suhteellinen höytysuhteen nousu on suurempi kuin CHCl<sub>3</sub>:DCB-liuotinseossuhteella 2:1, jää todellinen maksimihöytysuhde hieman alhaisemmaksi 2,77 %. Tämä johtunee orgaanisen kerroksen morfologiasta, johon kerroksen valmistuksessa käytetty liuotin vaikuttaa. Myös orgaanisen kerroksen paksuus on absorptiomittauksen perusteella aiemman sarjan (kappale 5.1.1) kerrosta ohuempi, sillä absorptiomaksimi on nyt alhaisempi (vrt. Kuva 5.1 ja Kuva 5.6). Kuvassa 5.8 a ja b on esitetty valmistettujen aurinkokennonäytteiden yksittäisen parhaan elektrodin höytysuhde ja kaikkien kyseisen rakenteen elektrodien höytysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin moolisuhteen funktiona.



**Kuva 5.8.** Liuottimella DCB valmistettujen aurinkokennonäytteiden (a) yksittäisen parhaan elektrodin hyötysuhde ja (b) kaikkien kyseisen rakenteen elektrodien hyötysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin moolisuhteen funktiona, kun SB-1-PDI- $C_{60}$  dyadia käytettiin seosaineena orgaanisessa P3HT:PCBM seoskerroksessa.

Muilla moolisuhdeilla kuin 0,01 saadut hyötysuhteet jäävät myös diklooribentseeniliuottimen tapauksessa oletetusti referenssirakenteen tasolle tai sitä alhaisemmiksi. Diklooribentseenin tapauksessa SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin moolisuhteen 0,01 lisäyksen positiivinen vaikutus kennon hyötysuhteeseen havaitaan selvästi myös Kuvassa 5.8 b, jossa on esitetty keskimääräiset hyötysuhteet, samoin kuin aiemmissa seostuskokeissa (Kuva 5.3), joten tulosta voidaan pitää luotettavana.

Orgaanisessa seoskerroksessa tapahtuva molekyylien yhteen kerääntyminen, SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin lisäyksen seurauksena on todennäköisin syy siihen, ettei dyadin lisäys suurina seostusmooliosuuksina paranna kennon hyötysuhdetta. Kuvassa 5.9 on esitetty mikroskoopin avulla otettu valokuva (a) referenssirakenteen ja (b) SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadi (moolisuhde 0,06) -seosrakenteen orgaanisista kerroksista (oranssi/viininpunainen alue).



**Kuva 5.9** Aurinkokennonäytteiden orgaaninen kerros valokuvattuna mikroskoopin läpi: (a) referenssirakenne ja (b) rakenne, johon seostettu SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadia moolisuhteella 0,06.

Kuvassa 5.9 havaitaan orgaanisen kerroksen epätasalaatuisuus dyadin lisäyksen seurauksena. Toisin sanoen seostus 0,01 suuremmilla mooliosuuksilla muuttaa orgaanisen kerroksen morfologiaa hyvien hyötysuhteiden saavuttamisen kannalta epäedulliseen suuntaan.

#### 5.1.4. Yhteenveto SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin seostuskokeista

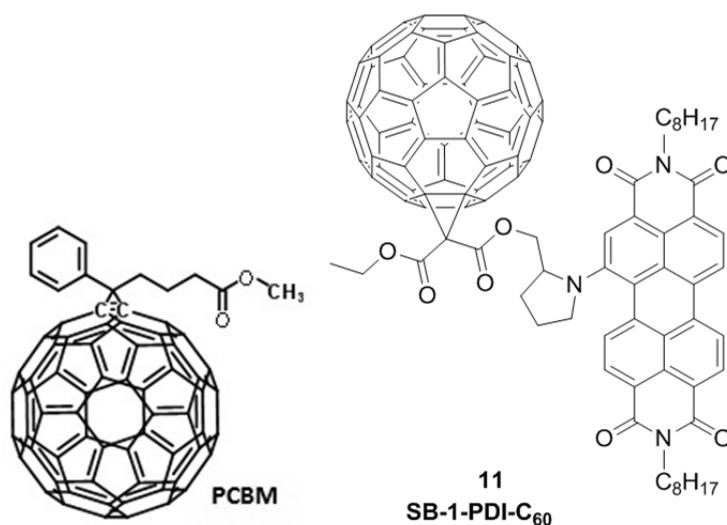
SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi nostaa orgaanisen aurinkokennon hyötysuhdetta seostettuna valoaktiiviseen P3HT:PCBM-seokseen vain erittäin pienellä seostuspitoisuudella (moolisuhde 0,01). Pienenä pitoisuutena dyadi oletettavasti tehostaa orgaanisessa kerroksessa tapahtuvaa varauksen siirtoprosessia sekä parantaa kerroksen morfologiaa eli molekyylien järjestäytymistä. Kennon absorptioprofiilia pieni pitoisuus ei muuta.

Suuremmilla seostusmoolisuhteilla aurinkokenno käyttäytyy kuten vertailurakenne tai antaa sitä heikomman tehon. Tämä johtuneee orgaanisessa kerroksessa tapahtuvasta molekyylien yhteen kerääntymisestä suurilla dyadipitoisuuksilla, mikä heikentää orgaanisen kerroksen morfologiaa ja siten kenossa tapahtuvaa varauksen siirtoprosessia.

Kun seostuskokeissa käytettiin CHCl<sub>3</sub>:DCB-liuotinparia (tilavuussuhde 2:1), dyadin lisääminen nosti aurinkokennon hyötysuhdetta 9 % suhteessa vertailurakenteeseen. Näin saavutettu maksimihyötysuhde oli 3,04 % (vertailurakenne 2,78 %). Kun liuottimena käytetään diklooribentseeniä, nousi hyötysuhde dyadin seostamisen seurauksena 14 %. Vaikka nousu on suurempi kuin CHCl<sub>3</sub>:DCB-liuotinparilla, jää todellinen maksimihyötysuhde hieman alhaisemmaksi 2,77 % (vertailurakenne 2,43 %).

## 5.2. Akseptorin korvaaminen SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla orgaanisessa P3HT:PCBM -seoskerroksessa

SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla korvattiin kokonaan tai osittain P3HT:PCBM-seoksen akseptorimolekyyli eli PCBM. Korvauskokeen ideana on selvittää voidaanko dyadia käyttää orgaanisessa P3HT:PCBM-kerroksessa akseptorin korvaajana. Dyadi itsessään sisältää akseptorimolekyylin ja lisäksi siinä todistettavasti tapahtuu elektronin siirto PDI:n ja fullereenin välillä, joten sen avulla voidaan mahdollisesti nostaa aurinkokennon hyötysuhdetta. PCBM:n ja SB-1-PDI-C<sub>60</sub> -dyadin rakenteet taas on esitetty Kuvassa 5.10. Molekyylien rakenteille yhteinen tekijä on fullereeni-60-molekyyli. Liuottimena koesarjassa käytettiin diklooribentseeniä.



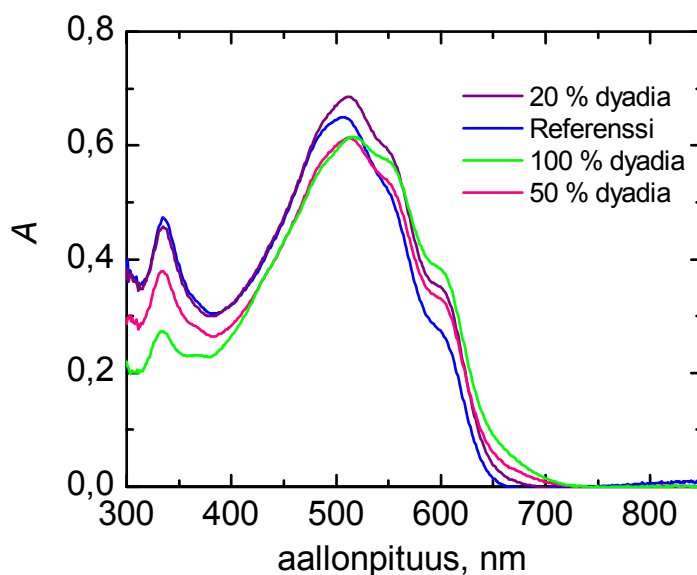
**Kuva 5.10.** PCMB- ja SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-molekyylien rakenteet. [50]

Tämä koe tehtiin yhden aurinkokennosarjan mittaisena, jossa valmistettujen näytteiden rakenteet on esitetty Taulukossa 5.6. Liuottimena sarjassa käytettiin DCB:tä.

**Taulukko 5.6.** Näytesarjan massasuhteet, jossa PCBM korvattu kokonaan tai osittain SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa.

P3HT	PCBM	SB-1-PDI-C <sub>60</sub>
1	0,8	-
1	0,64	0,16
1	0,4	0,4
1	0	0,8

Taulukon 5.6 mukaisesta näytesarjasta mitatut absorptiospektrit on esitetty Kuvassa 5.11.

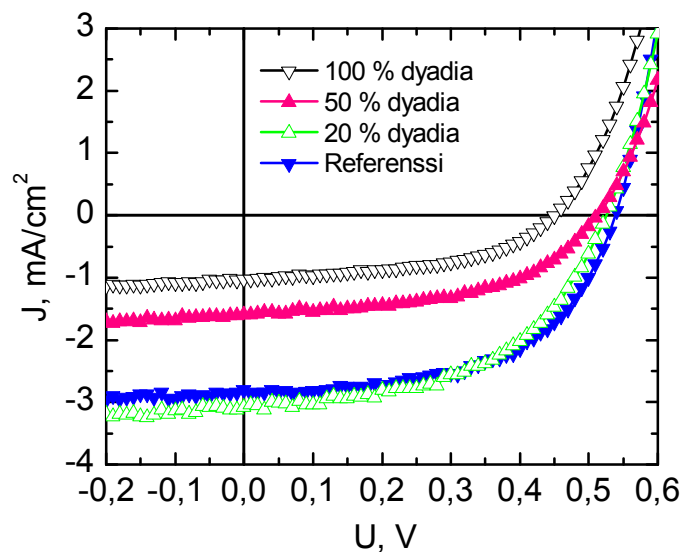


**Kuva 5.11.** Aurinkokennonäytteiden absorptiospektrit: SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadilla korvattu selektiivisesti orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa PCBM-molekyylillä. Näytteet on nimetty sen mukaan kuinka monta prosenttia vertailurakenteen PCBM-massasuhteesta dyadilla on korvattu.

Absorptiomittauksesta havaitaan, että PCBM:n korvaaminen SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadin laskee fullereenin absorptiovyötä (300–400 nm), vaikka fullereeni on molempien molekyylien rakenneyksikkö. Tämä aiheutuu siitä, että PCBM:n korvaussarjan näytteet on laskettu massasuhteiden eikä moolisuhteiden mukaisesti. SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadilla ( $M = 1547,43 \text{ g mol}^{-1}$ ) on suhteessa PCBM:ään ( $M = 910,9 \text{ g mol}^{-1}$ ) suurempi moolimassa. Massasuhteiden käyttöön päädyttiin siksi, että molekyyliä ei ollut käytettävissä rajattomasti vaan touko-kesäkuussa tehdyn synteesin saannon tuli riittää kaikkien aurinkokennokokeiden toteutukseen. Absorptiospektristä havaitaan lisäksi absorptio kasvua PDI:lle tyypillisellä aallonpituus alueella 500–700 nm. Absorptionkasvu tällä alueella on kuitenkin heikkoa ja PDI:n absorptio jää hyvin alhaiseksi suhteessa muihin orgaanisen kerroksen komponentteihin. Siten rakenteet, joissa PCBM:ää on korvattu dyadilla absorboivat vähemmän kuin vertailurakenne, millä on todennäköisesti heikentävä vaikutus hyötysuhteeseen.

Näytesarjan elektrodeista mitattiin IV-käyrät elektrodikohtaisesti. IV-mittausten valovirtakuvaajat on esitetty Kuvassa 5.12 ja Taulukossa 5.7 on esitetty koesarjan IV-mittausten tulokset.





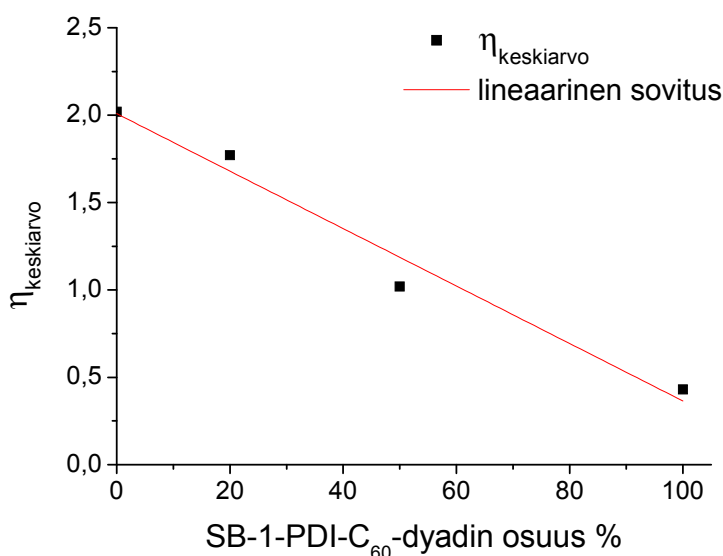
**Kuva 5.12** Koesarjan, jossa SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla on korvattu selektiivisesti PCBM-molekyylillä, IV-mittausten valovirtakuvaajat. Näytteet on nimetty sen mukaan kuinka monta prosenttia vertailurakenteen PCBM-massasuhteesta dyadilla on korvattu.

**Taulukko 5.7** Aurinkokennonäytteiden rakenne ja yhteenveto IV-mittausten tuloksista: SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla on korvattu selektiivisesti orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa PCBM-molekyylillä.

Näyte ITO ZnO  <b>Orgaaninen heterogeeninen</b> <b>seoskerros</b>  Alq <sub>3</sub>  Ag	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	U <sub>oc</sub> (V)	FF	η <sub>MAX</sub> (%)	η <sub>avg</sub> (%)
P3HT:PCBM Massasuhteet 1 : 0,8	-2,71	0,54	53,23	<b>2,29</b>	2,03
P3HT: <b>PCBM(80%): SB-1-PDI-C<sub>60</sub>(20%)</b>	-2,49	0,52	52,72	<b>2,20</b>	1,78
P3HT: <b>PCBM(50%): SB-1-PDI-C<sub>60</sub>(50%)</b>	-1,62	0,49	51,14	<b>1,10</b>	1,06
P3HT: <b>PCBM(0%) : SB-1-PDI-C<sub>60</sub>(100%)</b>	-0,95	0,44	48,43	<b>0,60</b>	0,53

Ilmoitettu parametrit ovat: oikosulkuvirta  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännite  $U_{oc}$ , täyttökerroin  $FF$ , yksittäisellä elektrodilla saavutettu suurin höyötysuhde  $\eta_{max}$  ja kaikkien elektrodien höyötysuhteiden keskiarvo  $\eta_{avg}$

Taulukosta 5.7 havaitaan, että referenssirakenne antaa tämän koesarjan tapauksessa parhaan hyötysuhteen. Mitä enemmän PCBM:ää korvataan SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla, sitä enemmän laskevat oikosulkuvirta  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännite  $U_{oc}$  ja mittaustuloksista määritetty täyttökerroin  $FF$ . Täyttökertoimen arvon lasku tosin on huomattavasti pienempää verrattuna muihin mainittuihin parametreihin, mikä viestii siitä, että IV-käyrien muoto on kohtuullinen myös rakenteissa, joissa dyadi esiintyy. Tuloksista (Taulukko 5.7) on tehty graafinen yhteenveto Kuvassa 5.13, jossa on esitetty rakenteen elektrodien hyötysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin prosentuaalisen osuuden funktiona. Kuvaan 5.13 piirretty lineaarinen sovitus vastaa hyvin mittaustuloksia.

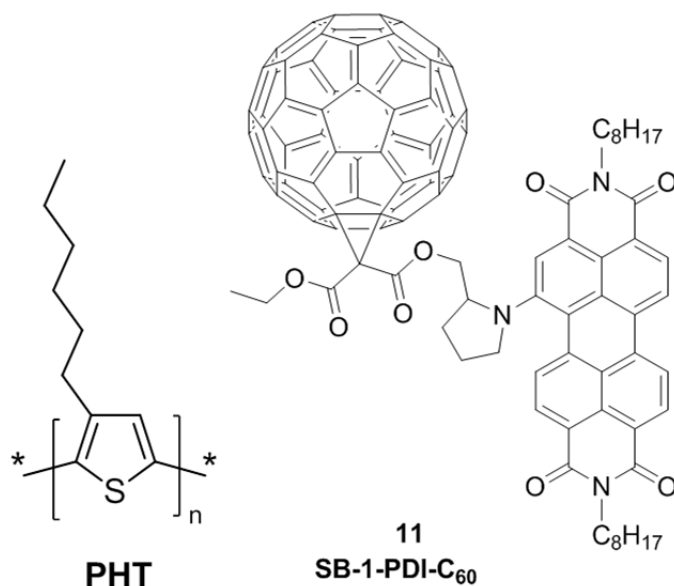


**Kuva 5.13.** Aurinkokennonäytteiden kunkin rakenteen elektrodien hyötysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin prosentuaalisen osuuden funktiona sekä lineaarinen sovitus mittauspisteisiin, kun SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla on korvattu selektiivisesti PCBM-molekyyliä (elektroniaakseptori) orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa.

Koesarjan tulos on selvä: PCBM:n korvaaminen P3HT:PCBM-seoksesta SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla ei nosta aurinkokennon hyötysuhdetta. Dyadi ei siten sovi käytettäväksi yksinään akseptorina tutkitunlaisessa orgaanisessa, valoaktiivisessä seoskerroksessa.

### 5.3. Donorin korvaaminen SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla orgaanisessa P3HT:PCBM-seoskerroksessa

Lopuksi SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla korvattiin kokonaan tai osittain P3HT:PCBM-seoksen donorimolekyyli eli P3HT (Kuva 5.14). Korvauskokeen ideana on selvittää voidaanko dyadia käyttää orgaanisessa P3HT:PCBM-kerroksessa donorin korvaajana. Dyadi itsessään sisältää donorimolekyylin ja lisäksi siinä karakterisoitiin elektronin siirto PDI:n ja fullereenin välillä, joten sen avulla lieenee mahdollista nostaa aurinkokennon hyötysuhdetta tehostamalla kennossa tapahtuvaa varauksen siirtoa ja varausten keräystä elektrodeilla. Tämä koe tehtiin yhden aurinkokennosarjan mittaisena ja liuottimena sarjassa käytettiin diklooribentseeniä.



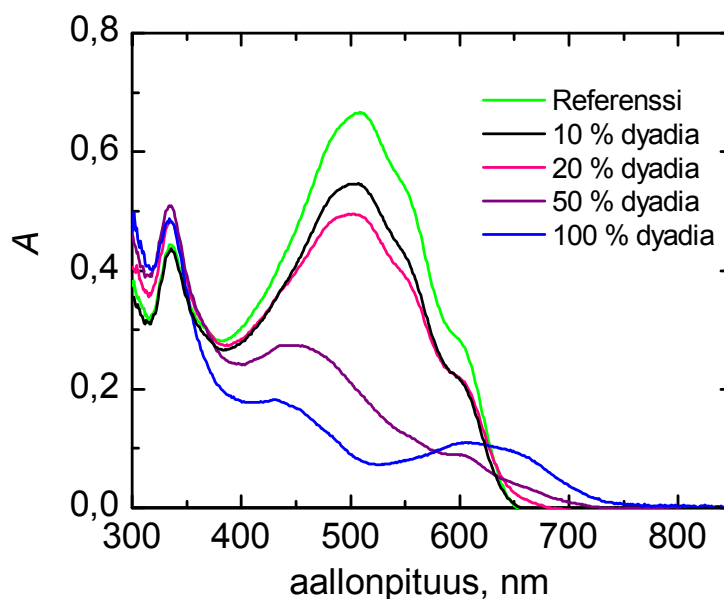
**Kuva 5.14.** P3HT- ja SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-molekyylien rakenteet.

P3HT:n ja SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin rakenteilla ei ole muita yhteisiä ryhmiä kuin molekyylien alifaattiset hiiliketjut. P3HT on lisäksi polymeerinen, kun taas SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi on kovalenttisesti molekyyliketjun välityksellä sitoutunut donori-akseptoripari. Valmistettujen näytteiden rakenteet on esitetty taulukossa 5.8.

**Taulukko 5.8.** Näytesarjan massasuhteet, jossa P3HT korvattu kokonaan tai osittain SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa.

P3HT	PCBM	SB-1-PDI-C <sub>60</sub>
1	0,8	-
0,9	0,8	0,1
0,8	0,8	0,2
0,5	0,8	0,5
0	0,8	1

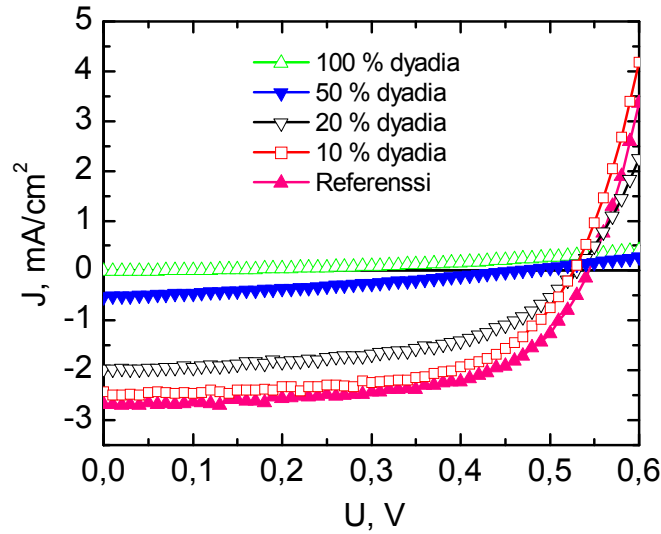
Taulukon 5.8 mukaisesta näytesarjasta mitatut absorptiospektrit on esitetty Kuvassa 5.15.



**Kuva 5.15.** Aurinkokennonäytteiden absorptiospektrit: SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla on korvattu selektiivisesti orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa P3HT-molekyylä (eletronidonoria).

Absorptiomittauksesta (Kuva 5.15) havaitaan, että P3HT:n korvaaminen SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla laskee aurinkokennon absorptiomaksimia aallonpituusalueella 400–600 nm. Fullereenille tyypillisellä alueella noin 300 nm sekä PDI:lle tyypillisellä aallonpituusalueella 500–700 nm havaitaan taas absorptio kasvaminen, mutta absorptio ei silti tällä alueella saavuta vertailurakenteen absorptiomaksimia. Aurinkokennojen absorptiomaksimi sijoittuu korvausnäytteiden tapauksessa noin 350 nm kohdalle. Koska absorptiomaksimin arvo jää suhteessa vertailurakenteeseen hyvin alhaiseksi (erityisesti rakenteessa, jossa 100 % P3HT:stä on korvattu dyadilla) ei korvausrakenteissa synny vapaita varauksia niin paljon kuin vertailurakenteessa. Tämä vaikuttaa heikentävästi kennon hyötysuhteeseen.

Näytesarjan elektrodeista mitattiin IV-käyrät elektrodikohtaisesti. Kuvassa 5.16 on esitetty koesarjan IV-mittausten valovirtakuvaajat ja IV-mittausten tulokset on esitetty taulukossa 5.9



**Kuva 5.16.** Koesarjan, jossa SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla on korvattu selektiivisesti P3HT-molekyylejä, IV-mittausten valovirtakuvaajat.

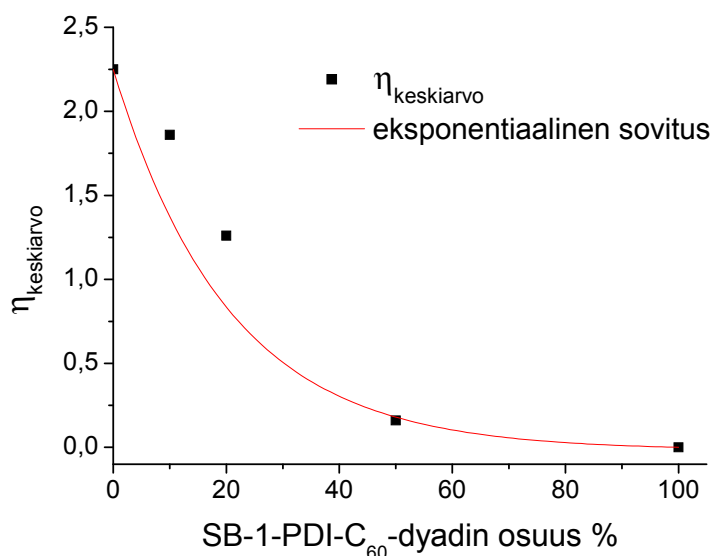
**Taulukko 5.9** Aurinkokennonäytteiden rakenne ja yhteenveto IV-mittausten tuloksista: SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla korvattu selektiivisesti orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa P3HT-molekyylejä.

Näyte ITO ZnO  <b>Orgaaninen</b> <b>heterogeeninen seoskerros</b>  Alq <sub>3</sub>  Ag	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	U <sub>oc</sub> (V)	FF	η <sub>MAX</sub> (%)	η <sub>avg</sub> (%)
P3HT:PCBM Massasuhteet 1 : 0,8	-2,61	0,54	59,59	<b>2,39</b>	2,25
<b>P3HT(90%)</b> : PCBM : <b>SB-1-PDI-C<sub>60</sub>(10%)</b>	-2,41	0,51	55,57	<b>2,12</b>	1,86
<b>P3HT(80%)</b> : PCBM : <b>SB-1-PDI-C<sub>60</sub>(20%)</b>	-1,78	0,51	51,27	<b>1,52</b>	1,26
<b>P3HT(50%)</b> : PCBM : <b>SB-1-PDI-C<sub>60</sub>(50%)</b>	-0,48	0,39	31,24	<b>0,21</b>	0,16
<b>P3HT(0%)</b> : PCBM : <b>SB-1-PDI-C<sub>60</sub>(100%)</b>	-0,02	0,04	25,39	<b>0,0008</b>	0,0005

Ilmoitettu parametrit ovat: oikosulkuvirta  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännite  $U_{oc}$ , täyttökerroin  $FF$ , yksittäisellä elektrodilla saavutettu suurin höytysuhde  $\eta_{max}$  ja kaikkein elektrodien höytysuhteiden keskiarvo  $\eta_{avg}$

Taulukosta 5.9 havaitaan, että referenssirakenne antaa tämän koesarjan tapauksessa parhaan höytysuhteen. Mitä enemmän P3HT:ta korvataan SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla, sitä enemmän aurinkokennosta mitattu oikosulkuvirta  $I_{sc}$ , avoimen piirin jännite  $U_{oc}$  ja mittaustuloksista määritetty täyttökerroin  $FF$  laskevat. Rakenne, jossa kaikki P3HT on korvattu SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla, ei ole oikosulussa. Se ei käytännössä anna kuitenkaan minkäänlaista tehoa. Tuloksista (taulukko 5.9) on tehty graafinen yhteenveto Kuvassa

5.17, joissa on esitetty sekä rakenteen kaikkien elektrodien hyötysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin prosentuaalisen osuuden funktiona.



**Kuva 5.17** Aurinkokennonäytteiden kaikkien kyseisen rakenteen elektrodien hyötysuhteiden keskiarvo SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin prosentuaalisen osuuden funktiona sekä eksponentiaalinen sovitus mittauspisteisiin, kun SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla on korvattu selektiivisesti P3HT-molekyyliä (elektronidonoria) orgaanisessa heterogeenisessä P3HT:PCBM seoskerroksessa.

Kuvan 5.13 graafisesta esityksistä käy selvästi ilmi, että aurinkokennon hyötysuhde laskee voimakkaasti suhteessa siihen mitä enemmän P3HT:ta korvataan SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla. Kuvaan 5.13 piirretty eksponentiaalinen sovitus vastaa hyvin mittaustuloksia.

Koesarjan tulos on tässäkin tapauksessa selvä: P3HT:n korvaaminen P3HT:PCBM-seoksessa SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla kokonaan tai osittain ei nosta aurinkokennon hyötysuhdetta. SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi ei siten sovi käytettäväksi donorin korvaajana tutkitunlaisessa orgaanisessa valoaktiivisessa seoskerroksessa. Tämä johtunee korvausnäytteiden alhaisesta absorptiomaksimista, minkä vuoksi aurinkokennoon muodostuu vähemmän varauksen kuljettajia kuin vertailurakenteessa. Lisäksi suuri tekijä tehokkuuden laskuun on muutos orgaanisen kerroksen morfologiassa: P3HT muodostaa johdepolymeerinä erittäin järjestäytyneen rakenteen, jota dyadille yksittäisenä molekyylinä ei muodostu.

## 6 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Uusien puhtaiden energiamuotojen kehitys on erittäin tärkeää maapallon ilmaston vakauden säilyttämiseksi. Uusiutumattomien energiamuotojen käytön sivutuotteena syntyy jatkuvasti ilmastonmuutosta vauhdittavia aineita, jotka vahingoittavat maapallon ekosysteemiä. Emme voi jatkaa fossiilisten polttoaineiden käyttöä ikuisesti: aurinkoenergian hyödyntäminen on vakavasti otettava pitkän tähtäimen ratkaisu, joka voi tulevaisuudessa tyydyttää ihmiskunnan energiatarpeen. Orgaaninen aurinkokennotutkimus alkoi 1980-luvulla ja on siitä lähtien ollut kasvava tieteenala. Aurinkokennotutkimuksen suosio on noussut huomattavasti viimeisen vuosikymmenen aikana ja jatkaa edelleen kasvuaan. Orgaaniset aurinkokennot voivat syrjäyttää perinteiset pii-pohjaiset aurinkokennot, koska niiden tuotantokustannukset ovat tulevaisuudessa todennäköisesti edullisempia ja prosessointi helpompaa. [1, 2]

Jotta orgaanisten aurinkokennojen hyötysuhdetta ja käyttöikää saadaan edelleen parannettua, täytyy kennontoimintaperiaate ymmärtää paremmin ja löytää uusia, tehokkaampia kennomateriaaleja. Potentiaalisia ehdotuksia kennojen hyötysuhteen parantamiseksi ovat: (i) Pienikaistarakoiset polymeerit, joiden avulla saadaan korkeampia oikosulkuvirtoja. (ii) Uudet donorit ja akseptorit, joiden kaistarako nostaa avoimen piirin jännitettä ja pienentää varausten rekombinaatiota. (iii) Itsestään järjestäytyvät donori- ja akseptorimateriaalit, joiden avulla kennon aktiivisen kerroksen muotoa voitaisiin hallita. (iv) Uudet elektrodi materiaalit, jotka sopivat työfunktionsa puolesta yhteen orgaanisten puolijohteiden kanssa, ovat läpinäkyviä tai heijastavia käyttötarkoituksesta riippuen sekä sähköä johtavia. [7]

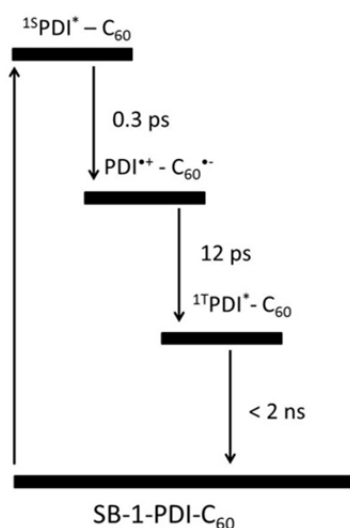
Tämän diplomityön tavoite oli tutkia tapoja parantaa orgaanisen aurinkokennon hyötysuhdetta ja oppia tuntemaan aurinkokennossa tapahtuvia ilmiöitä ja niiden vaikutusta kennon tehokkuuteen. Diplomityö on osa Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikanlaitoksen supramolekulaarisen valokemian tutkimusryhmän tekemää perustutkimusta, joka tähtää aurinkokennosovelluksiin. Työn tavoitteeseen pyrittiin tutkimalla peryleenidi-imidi–fullereenidyadin toimintaa orgaanisen aurinkokennon valoaktiivisessa kerroksessa.

Peryleenidi-imidi–fullereenidyadi on kovalenttisesti sitoutunut donori-akseptorimolekyyli. Dyadimolekyylin käyttö laajentaa aurinkokennon absorptioprofiilia ja tehostaa siten fotonien absorptiota orgaanisessa kerroksessa erityisesti peryleenidi-imidille tyypillisellä alueella. Dyadi tehostaa aurinkokennossa tapahtuvaa varausten erottamisprosessia ja kulkeutumista elektrodeille, millä oletettiin olevan positiivinen vaikutus kennon hyötysuhteeseen.

### 6.1. Peryleenidi-imidi–fullereeni-dyadin synteesi ja karakterisointi

Diplomityössä tutkittu peryleenidi-imidi–fullereenidyadi, SB-1-PDI- $C_{60}$ , on erään Tampereen teknillisen yliopiston kemian laboratoriossa kehitetyn ja tässä työssä toistetun synteessin päätuote. Se on korkean saantonsa (71 % reaktion tuotteista) vuoksi potentiaalinen hyödynnettäväksi aurinkokennosovelluksissa. Sovelluksissa hyödyntämistä puoltaa myös se, että dyadimolekyyille on tunnetusti ominaista pitkä varauksensiirtotilan elinikä sekä tehokas varausparin erottuminen. Synteessin saanto oli 37,9 mg (28 % teoreettisesta maksimista). Diplomityön kokeellinen synteesisuosuus suoritettiin Tampereen teknillisellä yliopistolla touko-kesäkuussa 2012.

SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadista mitattiin absorptio- ja emissiospektrit liuosmittauksena sekä poolittomassa tolueenissa että poolisessa bentsonitriilissä. Emission sammuminen poolisessa liuottamisessa viittasi molekyyllisä mahdollisesti tapahtuvaan elektronin siirtoon PDI- ja fullereeni-molekyylin välillä, jota tutkittiin diplomityössä aikaerotteisella absorptiomuutosmittauksella. Kuvassa 6.1 on esitetty valokemiallisen reaktion eteneminen.



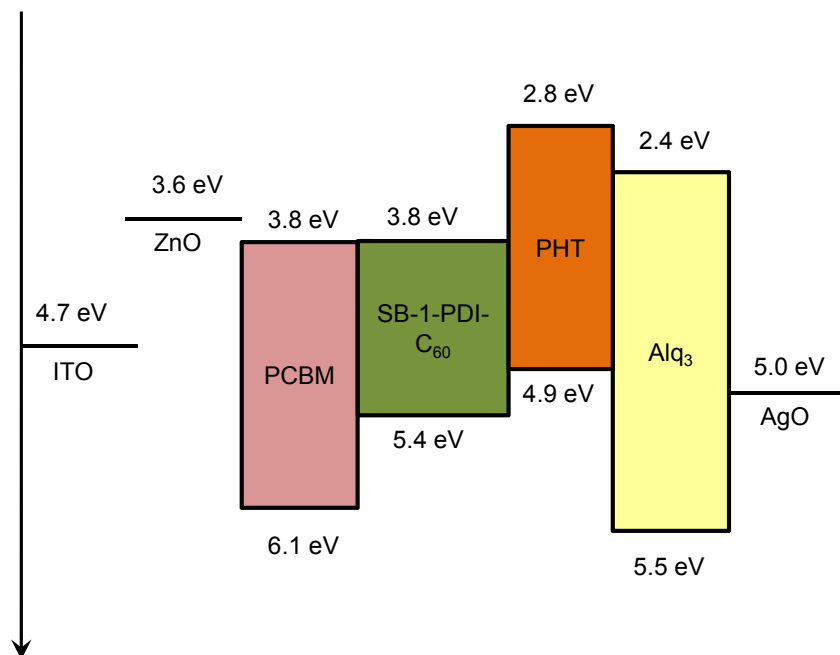
**Kuva 6.1.** Valokemiallisen reaktion eteneminen SB-1-PDI- $C_{60}$ -dyadissa

Pump-probe-menetelmällä karakterisoitiin molekyyllisä tapahtuva valokemiallinen reaktio seuraavaksi: Mittauksessa käytetty viritysaallonpituus 420 nm virittää PDI-molekyylin toiselle singlettitilalle  $S_2$ . Singlettitila  $S_2$  relaksoituu sisäsiirtymän kautta singlettitilalle  $S_1$ . PDI-molekyylin ensimmäinen virittynyt singlettitila ( $S_1$ ) relaksoituu seuraavaksi varauksensiirtotilalle ( $PDI^{*+} - C_{60}^{\bullet-}$ ). Varauksensiirtotila taas purkautuu PDI-molekyylin triplettitilalle. Koska käytetyllä pump-probe-laitteistolla tutkittava aikaskaala ulottuu 1,2 ns asti, ei triplettitilan elinaikaa pystytty tarkasti määrittämään, sen olla yli 2 ns. [33].



## 6.2. Peryleenidi-imidi–fullereenidyadi aurinkokennon orgaanisessa kerroksessa

Diplomityössä tutkittiin orgaanisia aurinkokennoja, joiden perusrakenteessa valoaktiivinen kerros valmistettiin P3HT:PCBM -seoksena, joka on tutkituin donori-akseptori-seos heterogeenisissä seosaurinkokennoissa [8]. Anodipuskurikerroksena käytettiin tris-(8-hydroksi-kinoliini)alumiinia ja katodipuskurikerroksena sinkkioksidia. Työssä suoritettiin järjestelmällisiä aurinkokennokokeita, joissa peryleenidi-imidi–fullereenidyadia käytettiin aurinkokennon orgaanisessa kerroksessa seosaineena ja sillä korvattiin selektiivisesti donori- tai akseptorimolekyyliä. Seosaineen käytön tarkoituksena on nostaa aurinkokennon hyötysuhdetta, mikä voi aiheutua kolmesta osatekijästä tai niiden yhteisvaikutuksesta: Seosaine (i) muuttaa orgaanisen kerroksen morfologiaa eli molekyylien järjestäytymistä, (ii) laajentaa aurinkokennon absorptiospektriä ja (iii) vaikuttaa aurinkokennossa tapahtuvan varaustensiirto prosessin kulkuun. Diplomityössä valmistetun käänteisen aurinkokennorakenteen kaistaraot on esitetty Kuvassa 6.2. [7, 3, 23]



**Kuva 4.5.** Aurinkokennorakenteen energiatasokaavio: SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin HOMO- ja LUMO-energiatasot on mitattu differentiaalisella pulssivoltametrialalla ja ITO:n [44], ZnO:n [38], P3HT:n [38], PCBM:n [38], Alq<sub>3</sub>:n [41] ja AgO [21] energiatasot ovat kirjallisuusarvoja.

Kaikki diplomityön aurinkokennot valmistettiin Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitoksen kemian laboratoriossa kesä- ja lokakuun 2012 välisenä aikana. Yhden viikon aikana valmistettiin tavallisesti koesarja, joka sisälsi kahdeksan aurinkokennonäytettä, joissa kussakin oli neljästä kuuteen elektrodia.

PCBM:n ja P3HT:n korvauskokeiden tulos oli selvä: PCBM:n tai P3HT:n korvaaminen P3HT:PCBM-seoksesta SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla kokonaan tai osittain ei nosta aurinkokennon hyötysuhdetta. SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi ei siten sovi käytettäväksi akseptorin eikä donorin korvaajana orgaanisessa P3HT:PCBM-seoskerroksessa.

SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadi nostaa orgaanisen aurinkokennon hyötysuhdetta seostettuna valoaktiiviseen, orgaaniseen P3HT:PCBM-seoksen vain erittäin pienellä pitoisuudella (moolisuhteella 0,01). Pienenä pitoisuutena dyadi oletettavasti tehostaa orgaanisessa kerroksessa tapahtuvaa varauksen siirtoprosessia sekä parantaa kerroksen morfologiaa eli molekyylien järjestäytymistä. Aurinkokennon absorptioprofiilia pieni pitoisuus ei muuta merkittävästi. Suuremmilla seostusmoolisuuhteilla aurinkokenno käyttäytyy kuten vertailurakenne tai antaa sitä heikomman tehon. Tämä johtunee orgaanisessa kerroksessa tapahtuvasta molekyylien yhteen kerääntymisestä suurilla dyadipitoisuuksilla, mikä heikentää orgaanisen kerroksen morfologiaa ja siten orgaanisessa kerroksessa tapahtuvaa varauksen siirtoprosessia.

Kun seostuskokeissa käytettiin CHCl<sub>3</sub>:DCB-liuotinparia (tilavuussuhde 2:1), dyadin lisääminen nosti aurinkokennon hyötysuhdetta 9 % suhteessa vertailurakenteeseen. Näin saavutettu maksimihyötysuhde oli 3,04 % (vertailurakenne 2,78 %). Kun liuottimena käytetään diklooribentseeniä, nousi hyötysuhde dyadin seostamisen seurauksena 14 %. Vaikka nousu on suurempi kuin CHCl<sub>3</sub>:DCB-liuotinparilla, jäi todellinen maksimihyötysuhde hieman alhaisemmaksi 2,77 % (vertailurakenne 2,43 %).

SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin seostamisen avulla saatiin diplomityössä nostettua tutkitunlaisen kennorakenteen hyötysuhdetta, joten työn tavoitteen voidaan katsoa toteutuneen. Tehokkuuden nousu on kuitenkin niin pieni, ettei SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadilla ole potentiaalia aurinkokennosovelluksiin näin käytettynä. Koska dyadia on kohtuullisen helppoa ja nopeaa syntetisoida suurilla saannoilla, oli tieto molekyylin soveltuvuudesta orgaanisiin aurinkokennoihin erittäin tärkeä. Aurinkokennotutkimus tarvitsee jatkuvasti uusia molekyyliä, jotta orgaaniset aurinkokennot voivat kilpailla epäorgaanisten aurinkokennojen hyötysuhteiden kanssa.

Aurinkoenergia on erinomainen vaihtoehto ihmiskunnan energiantuotannon takaamiseksi, sillä Aurinko on saasteeton ja ehtymätön energianlähde. Auringon valo, joka on elämämme edellytys, voi olla myös avain tulevaisuuteemme. Kuuluisan fyysikon sanoin: ”Valolla on keskeinen asema elämässämme: se on läsnä leijonanosassa askareitamme. Jo muinaiset kreikkalaiset, jotka ”kuolemissen” sijasta sanoivat ”menettävänsä valon”, tiesivät tämän.” – Luis de Broglie 1941

## 7 LÄHTEET

- [1] Hains, A.W., Liang, Z., Woodhouse, M. A., Gregg, B. A., *Chemical Reviews* 110(2010)11, pp. 6689-6735.
- [2] Servaites, J. D., Ratner, M. A., Marks, T. J., *The Royal Society of Chemistry 2011, Energy Environ. Sci.*,(2011)4, pp. 4410-422.
- [3] Vivo, P. Multilayered Thin Films in Organic Photovoltaics. Doctoral Thesis. Tampere 2010, Tampere University of Technology. 86 p.
- [4] Karttunen H., Donner K.J., Kröger P., Oja H., Poutanen M., Tähtitieteen perusteet uudistettu laitos. Tähtitieteellinen yhdistys Ursa. Helsinki 1995. Ykkös-Öffset Oy. 656 s.
- [5] [http://www.globalwarmingart.com/wiki/File:Solar\\_Spectrum\\_png](http://www.globalwarmingart.com/wiki/File:Solar_Spectrum_png) [Viitattu 25.11.2012]
- [6] Kaunisto, K. Energy and Electron Transfers in Organic Multilayered Thin Films Containing Oriented Porphyrin-Fullerene Dyad. Doctoral Thesis. Tampere 2009, Tampere University of Technology. 55 p.
- [7] Nelson, J. *Materials today* 14(2011)10, pp. 462-470.
- [8] Dennler, G., Scharber, M. C., Brabec C. J., *Advanced Materials* (2009)21, pp. 1323-1338
- [9] Tipler, P. A., Llewellyn. Modern Physics. Fourth edition 2002, Freeman, New York, 731 p.
- [10] Lähteenkorva, E.E. Materiaalifysiikka. Suomen fyysikkoseuran julkaisuja 5. Jyväskylä 1993. Gummerus kirjapaino Oy. 539 s.
- [11] Myers H.P., Inductury Solid State Physics. Second edition. 2001. Taylor & Francis Ltd. 522 p.
- [12] Engel, T., Reid, P.: Physical Chemistry, 2006, Pearson Education, Inc., San Francisco, 1061 p.

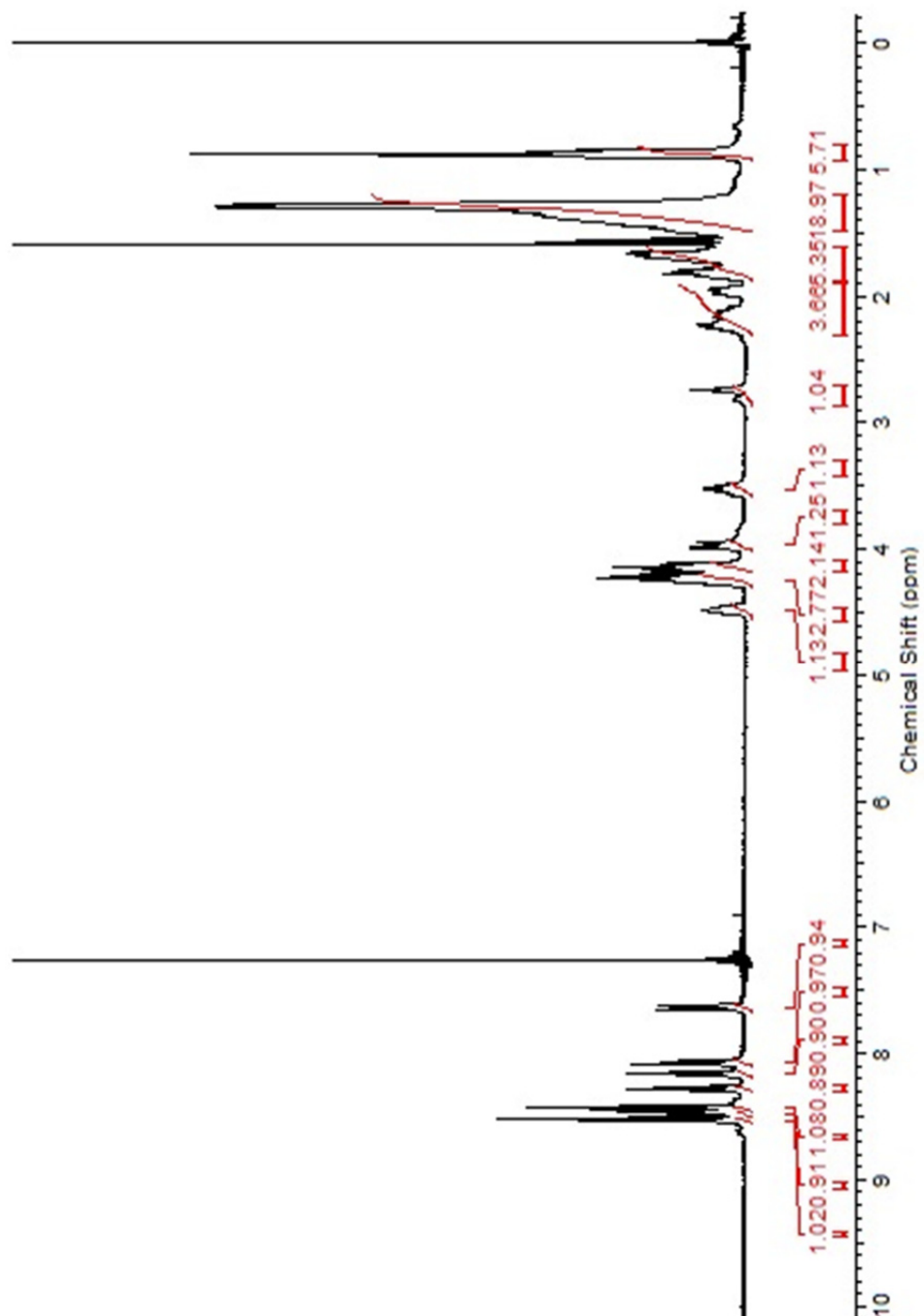
- [13] Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VHC Verlag GmbH, Weinheim, 2001. 381 p.
- [14] Lemmetyinen, H., Tkachenko N. V., Efimov, A., Niemi, M. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2011)13, pp. 397-412.
- [15] Niemi, M., *Photoinduced Electron Transfer in Dyads and Triads of Porphyrins, P3HThalocyanines and Fullerenes*. Doctoral Thesis. Tampere 2008, Tampere University of Technology. 51 p.
- [16] Clarke T. M., Durrant, J. R., *Chemical Reviews* 110(2010)11, pp. 6736-6767.
- [17] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., Solar cell efficiency tables (version 39), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2012)20, 12-20.
- [18] Würthner, F., Meerholz, K., *Chemistry a European Journal*, (2010)16, pp. 9366-9373.
- [19] Brabec, C. J., Heeney, M., McCulloch, I., Nelson, J., *The Royal Society of Chemistry 2011*, (2011)4, pp. 1185-1199.
- [20] Tang C. W., *Appl. Phys. Lett.*, (1986)48, pp. 183.
- [21] Ito, E., Washizu, Y., Hayashi, N. , Ishii, H., Matsuie, N., Tsuboi, K., Ouchi, Y., *J. Appl. Phys.* 92, (2002)12, pp. 7306–7310.
- [22] He, Z., Zhong, C., Huang, X., Wong, W.-Y., Wu, H., Chen, L., Su, S., Cao, Y., *Advanced Materials*, (2011)23, pp. 4636-4643.
- [23] Dey, S. Doctoral Thesis. *Benzothiazole and Perylene Bisimide Derivatives – Synthesis and Opto-Electronic Characterization*. Tampere 2012, Tampere University of Technology. 60 p.
- [24] Jukolan, J. *Au-katodi orgaanisessa aurinkokennossa*. Diplomityö. Tampere 2008. Tampereen teknillinen yliopisto, teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma. 62 s.
- [25] Ojala, M. *Photovoltaic behavior of organic thinfilms structures containing donor-acceptor dyads*. Master of Science Thesis. Tampere 2009, Tampere University of Technology. 95 p.

- [26] Dubey, R. K., Niemi, M., Kaunisto, K., Efimov, A., Tkachenko, N. V., Lemmetyinen, H., Manuscript for article: Direct Evidences of Significantly Different Chemical Behavior and Excited-State Dynamics of 1,7- and 1,6-Regiomers of Pyrrolidinyl Substituted Perylene Diimide, **(2012)**
- [27] Lukas, A. S., Zhao, Y., Miller, S. E., Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **(2002)** 106, pp. 1299.
- [28] Shibano, Y., Umeyama, T., Matano, Y., Tkachenko, N. V., Lemmetyinen, H., Araki, Y., Ito, O., Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **(2007)** 111, pp. 6133.
- [29] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., Organic Chemistry. New York 2001, Oxford University Press. 1512 p.
- [30] Würthner, F., Stepanenko, V., Chen, Z., Saha-Möller, C. R., Kocher, N., Stalke, D. *J. Org. Chem.* **(2004)** 69, pp. 7933.
- [31] Dubey, R. K., Efimov, A., Lemmetyinen, H. *Chem. Mater.* **(2011)** 23, pp. 778.
- [32] Handa, N. V., Mendoza, K. D., Shirtcliff, L. D. *Org. Lett.* **(2011)** 13, pp. 4724.
- [33] Tkachenko N. V., Optical spectroscopy: Methods and Instrumentations. Elsevier Science & Technology, Amsterdam, 2006. 307 p.
- [34] Lehtivuori, H. Photodynamics of Energy and Electron Transfers in Solid Films of Porphyrin, P3HThalocyanine, and Perylene Diimide Derivatives. Doctoral Thesis. Tampere 2010, Tampere University of Technology. 66 p.
- [35] Ford, W. E., Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **(1987)** 91, pp. 6373.
- [36] Chukharev, V., Tkachenko, N. V., Efimov, A., Guldi, D. M., Hirsch, A., Scheloske, M., Lemmetyinen, H. *J. Phys. Chem. B* **(2004)** 108, pp. 16377.
- [37] Shibano, Y., Umeyama, T., Matano, Y., Tkachenko, N. V., Lemmetyinen, H., Araki, Y., Ito, O., Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **(2007)** 111, pp. 6133.
- [38] Kyaw, A. K. K., Sun, X. W., Jiang, C. Y., Lo G. Q., Zhao D. W., *Appl. Phys. Lett.* **(2008)** 93, pp. 221107
- [39] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/698997?lang=fi&region=FI> [viitattu 20.11.2012]

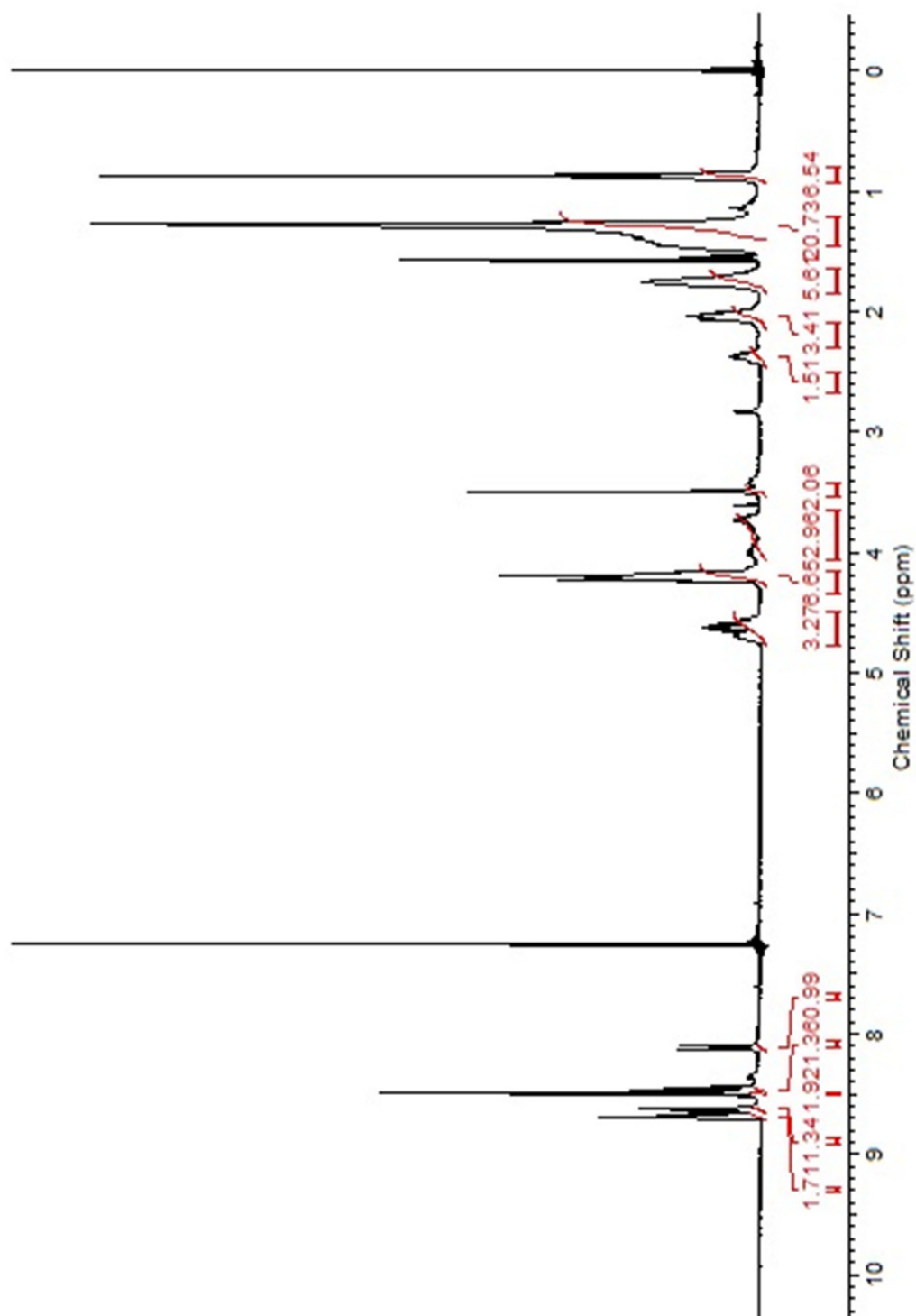
- [40] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/pcbm.html>  
[viitattu 20.11.2012]
- [41] Tolkki, A., Kaunisto, K., Heiskanen, J. P., Omar, W. A. E., Huttunen, K., Lehtimäki, Hormi, S., O. E. O., Lemmetyinen H., *Thin Solid Films* (2012)520, pp. 4475–4481.
- [42] Manninen, V., Omar, W. A. E., Heiskanen, J. P., Lemmetyinen, H. Hormi, O. E. O., *J. Mater. Chem.* (2012)22, pp. 22971-22982
- [43] Song, Q. L., Li, F. Y., Yang H., Wu, H. R., Wang, X. Z., Zhou, W., Zhao, J. M., Ding, X. M., Huang C. H., Hou X. Y., *Chem. Phys. Lett.* (2005)416, pp. 42–46.
- [44] Vivo, P., Jukola, J., Ojala, M., Chukharev, V., Lemmetyinen, H., *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2008)92, pp. 1416–1420.
- [45] Licari, J. J. Coating materials for electronic applications – Polymers, Processing, Reliability, testing. New York 2003. Noyes Publications/ William andrew, Inc. 547 p.
- [46] Agilent E5270 Series of Parametris Measurement Solutions – User’s Guide. Agilent Technologies.
- [47] Tolkki, A., Sähkövirta kiinteissä orgaanisissa valokennerakenteissa, Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2007, 101 s.
- [48] Tolkki, A. Application of Supramolecular Assemblies of Perylene Diimide, Aluminum Quinoline Complex, Porphyrin-C<sub>60</sub> and P3HTalocyanine- C<sub>60</sub> Dyads in Organic Solar Cells ,Doctoral Thesis. Tampere 2012, Tampere University of Technology. 50 p.
- [49] MAOL –taukukot, Otava, 2001
- [50] [http://photonicswiki.org/index.php?title=Basics\\_Illustration\\_Techniques](http://photonicswiki.org/index.php?title=Basics_Illustration_Techniques)  
[viitattu 7.12.2012]

## LIITTEET

Liite 1: N,N'-dioktyyli-1-[2-(hydroksimetyyli)-pyrrolidinyyli]-peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksi-di-imidin NMR-spektri



**Liite 2: *N,N'*-dioktyyli-1-[2-(etoksimalonaattioksimetyyli)-pyrrolidinyyli]-peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksi-diimidin NMR-spektri**





**Liite 3: SB-1-PDI-C<sub>60</sub>-dyadin NMR-spektri**